N° d'ordre : 152

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Bouraoui REGAYA

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. N. S. C. B.
MAÎTRE ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Réalisation d'un appareil adapté à la mesure de très faibles variations de susceptibilités magnétiques.

Application à l'étude des propriétés magnétiques des cristaux liquides.

Soutenue le 19 novembre 1971, devant la Commission d'Examen :

M. A. PACAULT	Membre correspondant de l'Institut, Professeur ..	*Président.*
M. A. MARCHAND	Professeur	*Examinateurs.*
M. P. DELHAES	Maître de Recherches au C.N.R.S.	
M. H. GASPAROUX	Docteur ès Sciences	

— 1971 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543509_0020

N° d'ordre : 152

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Bouraoui REGAYA

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. N. S. C. B.
MAÎTRE ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Réalisation d'un appareil adapté à la mesure de très faibles variations de susceptibilités magnétiques.

Application à l'étude des propriétés magnétiques des cristaux liquides.

Soutenue le 19 novembre 1971, devant la Commission d'Examen :

M. A. PACAULT	Membre correspondant de l'Institut, Professeur ..	*Président.*
M. A. MARCHAND	Professeur	*Examinateurs.*
M. P. DELHAES	Maître de Recherches au C.N.R.S.	
M. H. GASPAROUX	Docteur ès Sciences	

— 1971 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mon père

A ma mère

A ma famille

A mes amis

AVANT-PROPOS

Monsieur le Professeur A. PACAULT, membre correspondant de l'Institut, Président de la Fédération des laboratoires de Chimie Physique de Bordeaux, a bien voulu m'accueillir parmi ses chercheurs. Je suis heureux de pouvoir lui exprimer mon respectueux attachement et ma profonde gratitude.

Monsieur le Professeur MARCHAND, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, a accepté de juger ce travail. Sensible à l'honneur qu'il me fait, je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Monsieur DELHAES, Maître de Recherches au C.N.R.S. a bien voulu participer au jury de cette thèse. Qu'il soit assuré de ma sincère gratitude.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur GASPAROUX, Docteur ès Sciences, qui m'a proposé le sujet de cette thèse et a dirigé avec intérêt et bienveillance ce travail. Ses nombreux conseils, son aide, et ses encouragements amicaux ont contribué, pour une large part, à la réalisation de cette thèse. Je lui en suis très reconnaissant.

Je tiens à remercier ici Monsieur PROST dont l'appui sur le plan théorique et l'amicale collaboration m'ont aidé tout au long de ce travail.

La réalisation technique de ce mémoire n'aurait pas été possible sans la participation de Mlle TARDAN et de M. MOINEAU. Je les remercie chaleureusement.

Enfin, je remercie mes camarades ainsi que tous les membres du laboratoire qui ont essayé par leur aide efficace et leur amitié de me faciliter mon travail.

REALISATION D'UN APPAREIL ADAPTE A LA MESURE DES TRES FAIBLES VARIATIONS DE SUSCEPTIBILITES MAGNETIQUES - APPLICATION A L'ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES DES CRISTAUX LIQUIDES

SOMMAIRE

INTRODUCTION

Première Partie : CLASSIFICATION ET PROPRIETES DES CRISTAUX LIQUIDES

I - Définition et caractères généraux des phases mésomorphes

II - Structure des cristaux liquides

a) les smectiques

b) les nématiques

c) les cholestériques

III - Quelques propriétés optiques des cristaux liquides

IV - Action d'un champ magnétique extérieur sur les cristaux liquides

Deuxième Partie : MISE AU POINT D'UNE BALANCE MAGNETIQUE DE TRES GRANDE SENSIBILITE

Introduction

- Rappel sur le principe de la mesure des susceptibilités magnétiques
- Calcul de la susceptibilité

I - Mise en oeuvre du dispositif expérimental

A) La microbalance

a) principe de fonctionnement

b) sensibilité

c) fixation de la balance

B) L'électroaimant

a) les pièces polaires

b) fonctionnement de l'électroaimant

c) prospection du champ magnétique

C) Conditionnement de la salle et mise en place des protections de la nacelle porte-échantillon

a) la thermostatation

b) influence du champ magnétique sur la balance

c) le tube laboratoire et la coupelle

d) mesure de la température

II - Etude de la sensibilité de l'appareil

- Description d'une mesure, précision obtenue

Troisième partie : PROPRIETES MAGNETIQUES DES SUBSTANCES NEMATIQUES

Introduction

I - Propriétés magnétiques de quelques substances nématiques

- Etude de la transition phase nématique - phase isotrope

A) Variation de la susceptibilité magnétique de quelques substances nématiques avec la température - exposé des résultats

a) étude du paraazoxyanisol (P. A. A.)

- conditionnement des échantillons

- résultats relatifs au P. A. A.

b) étude du p-(p'-méthoxybenzilidène) butylaniline (M. B. B. A.)

- conditionnement des échantillons

- résultats relatifs au M. B. B. A.

c) étude du produit "Merck"

B) Exploitation des mesures et évaluations du paramètre d'ordre du milieu à l'aide des propriétés magnétiques

- exploitation des mesures

a) état solide

b) état nématique

Calcul de l'anisotropie macroscopique $\Delta\chi$ en fonction du paramètre d'ordre S

c) état liquide

C) Anisotropie magnétique des phases nématiques

a) résultats déduits de nos mesures

b) comparaison entre les valeurs d'anisotropie magnétiques obtenues par différentes méthodes

Conclusion

Quatrième partie : MISE EN EVIDENCE DE LA TRANSITION : STRUCTURE CHOLESTERIQUE → STRUCTURE NEMATIQUE

A) Description du phénomène, méthode d'observation

B) Etude de la transition structure cholestérique → structure nématique

a) prospection du champ magnétique

b) conditionnement des échantillons

c) résultats obtenus

C) Comparaison avec la prévision théorique de De Gennes

I - Théorie de la transition

a) rappel de la théorie de De Gennes

b) variation de la susceptibilité mesurée en fonction du champ magnétique appliqué

II - Comparaison de nos résultats avec la théorie

a) variation de la susceptibilité magnétique en fonction du champ

b) vérification de la validité de la détermination de H_c

- Application à la mesure de K_{22} -

CONCLUSION

INTRODUCTION

Notre travail trouve sa place dans le cadre d'études générales relatives au comportement des cristaux liquides sous l'effet d'un champ magnétique.

Les cristaux liquides constitués par des corps organiques formés de molécules allongées, ne présentent pas lorsqu'ils sont soumis à une augmentation de température une transition habituelle solide → liquide ; le passage du solide au liquide s'effectue par l'intermédiaire de phases qu'on appelle phases mésomorphes.

Les propriétés des cristaux liquides sont actuellement susceptibles d'être à l'origine d'applications technologiques très importantes. Nous nous sommes intéressés dans notre travail aux propriétés magnétiques. Pour ce faire, nous avons mis au point un appareillage constitué d'une balance enregistreuse qui permet d'évaluer la susceptibilité magnétique d'échantillons solides ou liquides avec une très grande précision.

Dans une deuxième partie, nous allons montrer comment il est possible de suivre avec cette balance les variations de susceptibilité magnétique qui interviennent lors des transitions de phases des matériaux nématiques. Nous indiquerons une méthode permettant de déduire de nos mesures, l'anisotropie magnétique des corps étudiés.

Dans la dernière partie de notre travail, nous étudierons les propriétés magnétiques des substances cholestériques et plus particulièrement la transition structure cholestérique → structure nématique. Nous proposerons une méthode originale de détermination du champ critique correspondant à la transition et nous tenterons à l'aide de la théorie de De Gennes de rendre compte de l'ensemble de nos résultats expérimentaux.

PREMIERE PARTIE

CLASSIFICATION ET PROPRIETES DES CRISTAUX LIQUIDES

I - Définition et caractères généraux des phases mésomorphes -

Certains corps organiques ne montrent pas par chauffage la transition habituelle solide - liquide ; dans un domaine de température déterminé, on obtient des phases mésomorphes.

Les états mésomorphes de la matière sont des états particuliers que présentent les corps signalés par Lehmann à partir de 1889 sous les noms de "Flussige Krystalle":les cristaux liquides (1). Ces corps ne sont pas caractérisés par leur état plus ou moins fluide, mais par leurs structures extrêmement particulières. Les cristaux liquides constituent des formes entièrement nouvelles de la matière séparées de la forme cristallisée et de la forme amorphe par des discontinuités.

A la suite de Friedel (2) nous pouvons distinguer 3 types de cristaux liquides.

les smectiques (σ μ ñ γ μ α : savon en grec)

les nématiques (ν ñ μ α : fil en grec) ou liquides à fils à cause des discontinuités linéaires ressemblant à des fils qui sont un de leurs caractères saillants.

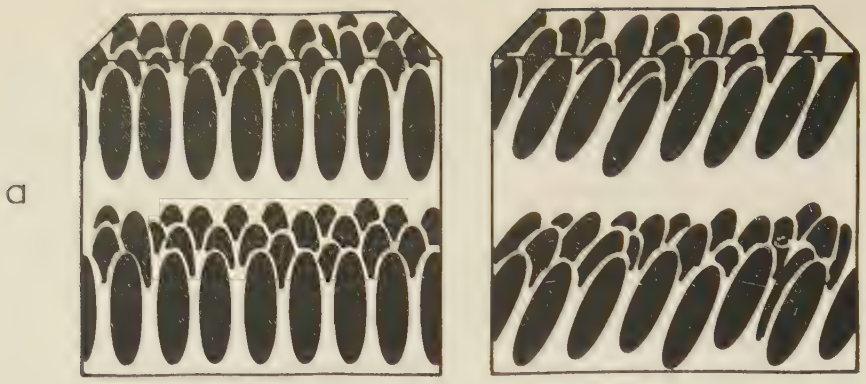
les cholestériques : appelés ainsi car la plupart des corps chimiques donnant des phases cholestériques sont des esters du cholestérol.

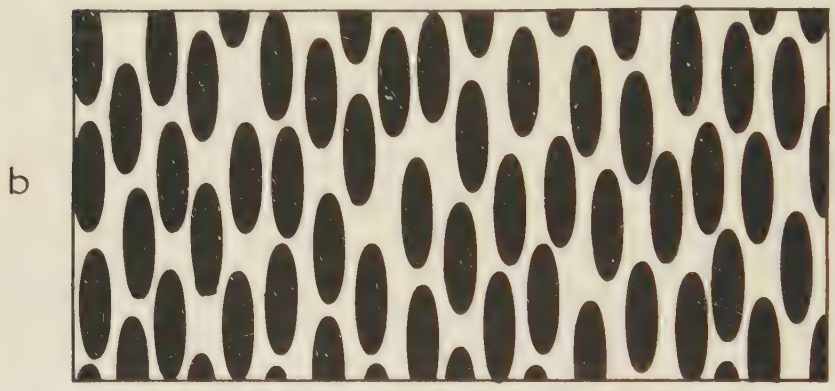
Pour bien comprendre le caractère spécifique de ces phases, il faut se souvenir de ce qui caractérise l'état solide d'une part, l'état liquide, d'autre part.

La matière cristallisée est celle qui a des propriétés vectorielles discontinues, qui a une structure périodique, dans les trois dimensions.

Un liquide au contraire est totalement désordonné. Les molécules qui le constituent se déplacent au hasard avec des orientations aléatoires, à l'échelle macroscopique, il apparaît donc homogène et isotrope puisque toutes les directions de l'espace sont équivalentes pour lui.

Le domaine de stabilité de la phase isotrope correspond à des températures plus élevées que celui des phases cristallines.





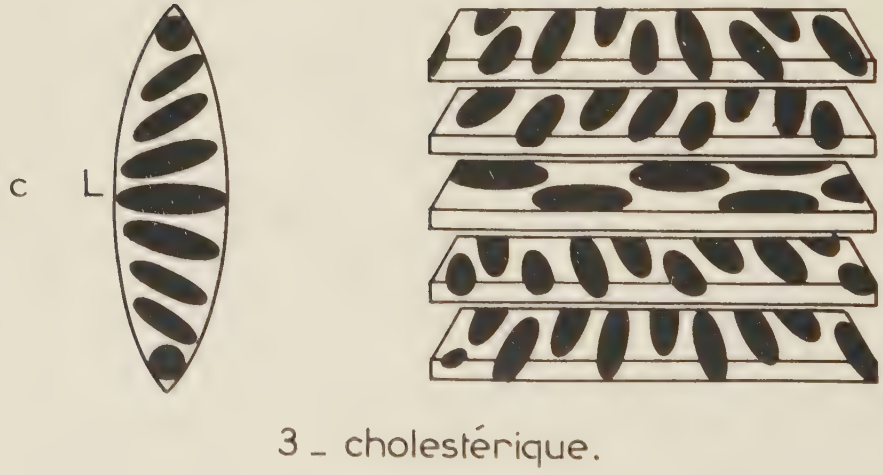


Fig. 1 - Structure des cristaux liquides.
a) smectiques
b) nématiques
c) cholestériques

Les corps mésomorphes sont comme la matière cristallisée, spontanément et toujours anisotropes, quelles que soient les conditions de leur formation, leur anisotropie se manifeste comme dans les cristaux non cubiques par une biréfringence qui peut être très forte.

En revanche, ils se rapprochent de la matière amorphe en ce que le faisceau de plans à propriétés vectorielles discontinues, caractéristique de la matière cristallisée n'existe pas chez eux (sauf pour une des directions des smectiques).

Dans les corps mésomorphes, il est vrai qu'il existe des discontinuités optiques et que ce sont elles qui déterminent l'opacité en occasionnant des déviations du rayon lumineux. Mais ces discontinuités ne se produisent pas sur des surfaces séparatives comme dans le cas des cristaux ; elles sont linéaires aussi bien dans les corps smectiques que dans les nématiques. C'est en passant au voisinage de ces lignes de discontinuités structurale et optique que le rayon subit les déviations qui troublent la limpidité.

II - Structure des cristaux liquides -

a) les smectiques (Fig. Ia)

Les cristaux smectiques ont pour représentants les plus connus, les savons. Dans ce type de cristal, les molécules de forme allongée comme dans tous les cristaux liquides sont rangées en strates parallèles dont l'épaisseur est de l'ordre de grandeur de la dimension de la molécule (20 à 30 Å). A l'intérieur d'une couche l'orientation des axes de la molécule reste dans chaque couche parallèle à une direction donnée. Le plus souvent, elles sont parallèles à l'axe d'empilement (les smectiques A). Dans des smectiques B et C récemment découverts, elles sont inclinées sur cet axe, suivant un angle qui peut varier avec la température (3).

Dans les smectiques B les molécules sont inclinées par rapport à l'axe d'empilement et à l'intérieur d'une couche les molécules présentent une structure hexagonale, qui n'existe pas chez les smectiques C.

Les couches peuvent glisser l'une sur l'autre d'avant en arrière, et de droite à gauche ; elles donnent à la substance les propriétés d'un

fluide à deux dimensions.

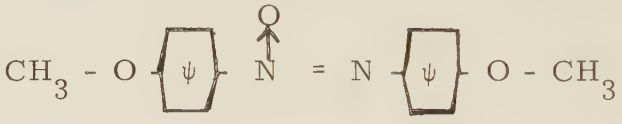
b) les nématiques (Fig. Ib)

Les cristaux nématiques sont assez différents.

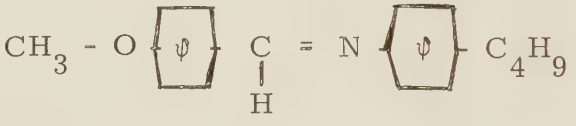
Dans ce type de cristaux, il n'y a plus de strates mais les molécules ont un axe parallèle à une direction donnée, telles des allumettes rangées dans une boîte.

Dans un nématique, les centres de gravités des différentes molécules sont répartis statistiquement comme dans un fluide ordinaire. Ces molécules peuvent se déplacer librement en tous sens à condition de rester parallèle à une direction donnée, ceci explique la grande fluidité de ces corps.

L'exemple classique de nématique déjà étudié par Foex en 1929 (4) est le paraazoxyanisol (domaine nématique 116° - 136°C).

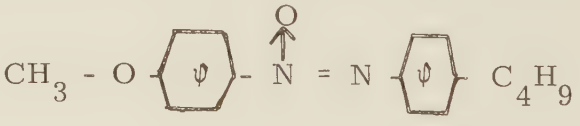


Deux autres composés récemment synthétisés sont le méthoxybenzilidene butyl aniline (MBBA) de formule :



le domaine nématique du MBBA se situe entre 19°C et 43°C.

et le produit "Merck" dont la formule chimique supposée est :



le domaine nématique du produit "Merck" se situe entre 19°C et 74°C.

c) les cholestériques (Fig. Ic)

Les cristaux cholestériques s'apparentent à la fois aux cristaux smectiques (ils sont ordonnés en strates parallèles) et aux cristaux nématiques dans chaque strate. Les molécules sont parallèles à une direction donnée qui varie suivant la strate considérée.

D'une strate à l'autre, l'orientation des molécules varie d'un angle (très faible de l'ordre de la minute) constant ce qui confère à l'ensemble une structure hélicoïdale dont le pas est de l'ordre du micron. La mésophase nématique devrait être considérée comme très proche et même comme un type spécial de la mésophase cholestérique car elle n'est autre qu'un cholestérique avec un pas d'hélice infini.

III - Quelques propriétés optiques des cristaux liquides -

Les structures A présentent les propriétés optiques des milieux uniaxes, comme les autres matériaux constituant les mésophases nématiques ou cholestériques.

Dans les smectiques C la symétrie est plus faible et on a pu observer les figures d'interférences caractéristiques des cristaux biaxes.

Un caractère saillant des corps cholestériques est l'existence, pour tous ces corps d'un pouvoir rotatoire extrêmement fort, très variable d'un corps à l'autre et pour un même corps avec la température et avec la longueur d'onde.

Une vibration lumineuse polarisée rectilignement tourne d'un angle qui peut atteindre 60 000° par millimètre de substance traversée. C'est énorme si on sait que dans des liquides organiques habituels le pouvoir rotatoire ne dépasse pas 300°/mm. A cause de la structure périodique, les plages à plans, éclairées par la lumière blanche diffuseraient de vives couleurs. Les phases cholestériques nématiques et smectiques sont séparées des phases cristalline et isotrope par des transitions du premier ordre.

Leurs propriétés optiques sont celles d'une substance biréfringente uniaxe.

IV - Action d'un champ magnétique extérieur sur les cristaux liquides -

Les molécules organiques sont la plupart du temps diamagnétiques ; en présence de champs magnétiques elles développent un moment magnétique de direction opposé à H. Le phénomène se produit particuliè-

rement pour les dérivés aromatiques qui contiennent des noyaux benzéniques, ces noyaux se comportant comme des spires conductrices. Ceci est le cas des nématiques et des cholestériques. En présence de champ magnétique, la molécule tend à mettre son axe parallèle à la direction de H et ainsi les molécules s'orientent dans la direction du champ magnétique. Il existe aussi des actions orientatrices dues aux parois de la coupelle ou même à la surface libre du liquide. Ces actions sont en général très faibles, quand les dimensions de la coupelle sont grandes devant la longueur de cohérence $\frac{1}{H}\sqrt{\frac{K_{22}}{\Delta\chi}}$ (5).

L'action du champ magnétique est proportionnelle au carré de l'intensité du champ et l'orientation n'est complété que pour des champs intenses. Manguin a constaté que le champ tend à éteindre le mouvement brownien d'agitation moléculaire dans le sens normal à l'axe optique. L'augmentation de la température en augmentant le mouvement d'agitation diminue la biréfringence, puis la détruit entièrement au point de transformation isotrope. Une étude assez poussée a été faite par Foex en 1929 pour rapprocher ceci avec la théorie du ferromagnétisme de Weiss (4).

Les cholestériques présentent de très nombreuses possibilités d'applications pratiques.

Soit un corps cholestérique soumis à un champ magnétique normal à l'axe de la spirale. Le pas de l'hélice croît avec le champ et devient infini pour une certaine valeur Hc appelée champ critique. On aboutit ainsi à une configuration nématique.

$$\text{cholestérique} \xrightarrow{Hc} \text{nématique}$$

Nous remarquons le rôle très important de l'induction magnétique H. Il est nécessaire de bien connaître la susceptibilité magnétique χ et l'anisotropie magnétique $\Delta\chi$ de ces matériaux pour préciser le rôle de H.

Les mesures magnétiques que nous projetons ainsi de réaliser sont à même de fournir un certain nombre de renseignements importants ; en effet, la connaissance de l'action d'un champ magnétique sur les substances mésomorphes (obtention de "mono cristaux liquides" transition de

Fredericks ou de De Gennes, etc) est fondamentale dans l'étude de celles-ci (6)(7).

La mise au point d'une technique de mesure extrêmement sensible aux variations de susceptibilité magnétique qui interviennent lors des transitions des phases constitue le préalable indispensable à une étude soignée des propriétés magnétiques de ces matériaux. Dans la deuxième partie de ce travail, nous allons décrire l'appareillage qui a été réalisé pour obtenir les résultats dont l'exposé et l'interprétation font l'objet de la troisième partie de notre étude.

DEUXIEME PARTIE

MISE AU POINT D'UNE BALANCE MAGNETIQUE DE TRES GRANDE SENSIBILITE

INTRODUCTION

RAPPEL SUR LE PRINCIPE DE LA MESURE DES SUSCEPTIBILITES MAGNETIQUES

Toute substance placée dans un gradient de champ magnétique est soumise à une force

$$\vec{F} = \vec{M} \frac{\partial \vec{B}}{\partial x}$$

$\vec{M}$ = aimantation

La susceptibilité magnétique par unité de volume est définie par $K = M/H$ (sans dimension).

Pour les substances diamagnétiques, K est négatif. Très fréquemment, la susceptibilité est encore définie par rapport à l'unité de masse.

$$\chi = \frac{K}{\rho}$$

ρ étant la masse spécifique de la substance.

La force qui s'exerce sur un volume quelconque est :

$$dF = K \vec{H} \frac{\partial \vec{B}}{\partial x} \cdot dv.$$

Soit, en intégrant sur tout le volume v :

$$|F| = \frac{K}{2} \text{ grad } H^2 \cdot v \qquad (1)\text{(dans le système uem CGS)}$$

Si la substance toute entière est placée dans un gradient de champ constant, l'expression (1) donne la force qui s'exerce sur l'échantillon. Nous avons donc intérêt à placer l'échantillon au maximum de gradient de champ (méthode de Faraday (8)(9). Si le gradient n'est pas informe, l'expression de la force totale est :

$$F = \frac{K}{2} \int_{B_o}^{B_{Max}} \frac{\partial B^2}{\partial x} \, dv$$

dv = Sdx dans un tube à section constante

$$F = \frac{K}{2} S (B^2_{Max} - B_o^2)$$

B_M et B_o sont les champs qui agissent sur les extrémités du tube, d'où l'intérêt d'avoir un tube long de telle sorte qu'une extrémité soit dans une zone de champ fort et l'autre dans une zone de champ quasiment nul (méthode de Gouy). Quelle que soit la méthode de mesure adoptée, nous remarquons que la précision et la sensibilité de la mesure sont liées à la qualité de la détection de la force F et à l'importance du terme grad H^2.

L'appareil que nous allons décrire répond à ces deux impératifs :

Une microbalance de précision permet une évaluation très précise de la force et un électroaimant, ayant des pièces polaires spécialement usinées à cet effet, fournit un gradient de champ magnétique important.

- Il est difficile de faire des mesures absolues car il faudrait connaître la susceptibilité de la coupelle ainsi que la valeur du gradient de champ.

Les mesures effectuées sont relatives et la force exercée sur le corps dont on recherche la susceptibilité sera déterminée par trois mesures, l'une sur la coupelle vide, l'autre sur la coupelle pleine, successivement d'un produit de référence et de la substance à étudier. On place la coupelle vide dans la zone où le gradient de champ $\frac{\partial B^2}{\partial x}$ est maximum. On mesure la force exercée, soit F_c cette force.

On remplit la coupelle de substance, on détermine le poids M_s et la force exercée sur la substance, soit F_s cette force.

On fait la même chose pour la coupelle pleine de substance qui sert de référence soient M_R et F_R la masse et la force exercée sur la référence.

Calcul de la susceptibilité

La susceptibilité magnétique de la substance est déterminée par la formule :

$$\chi_s = \lambda \cdot \frac{M_R - M_c}{M_s - M_c} \left(\chi_R - \frac{\chi_a}{\rho_R} \right) + \frac{\chi_a}{\rho_s}$$

$$\lambda = \frac{F_s - F_c}{F_R - F_c}$$

ρ étant la masse volumique de la substance.

χ_R et χ_a sont les susceptibilités massiques de la référence et du gaz constituant l'atmosphère qui environne la coupelle au moment de la mesure. Il ne faut pas perdre de vue que cette formule n'est valable que si la référence et la substance occupent un même volume, placé dans tous les cas dans la même zone de l'entrefer (on choisit la zone où $\frac{\partial B^2}{\partial x}$ est maximum).

I - Mise en oeuvre du dispositif expérimental -

La première partie de notre travail a consisté à monter une balance magnétique de grande précision pour mesurer une force engendrée par une induction magnétique sur des matériaux diamagnétiques. Cette balance se compose principalement d'une microbalance et d'un électroaimant relativement puissant.

A. La microbalance

a) Principe de fonctionnement (Fig. 2)

C'est une balance à fléau articulé sur un ruban de torsion et fonctionnant à déviation nulle. Un volet optique solidaire du fléau occulte partiellement le faisceau lumineux d'une micro lampe qui éclaire deux photocellules fixes. Le support de ce volet est muni de deux aimants permanents à haute stabilité qui plongent dans quatre solénoïdes fixes de rééquilibrage. Un amplificateur à grand grain et comportant des circuits stabilisateurs à haute efficacité reçoit le signal délivré par les photocellules. Il en résulte un courant de compensation dans ces solénoïdes qui maintient parfaitement immobile le fléau au cours de la pesée.

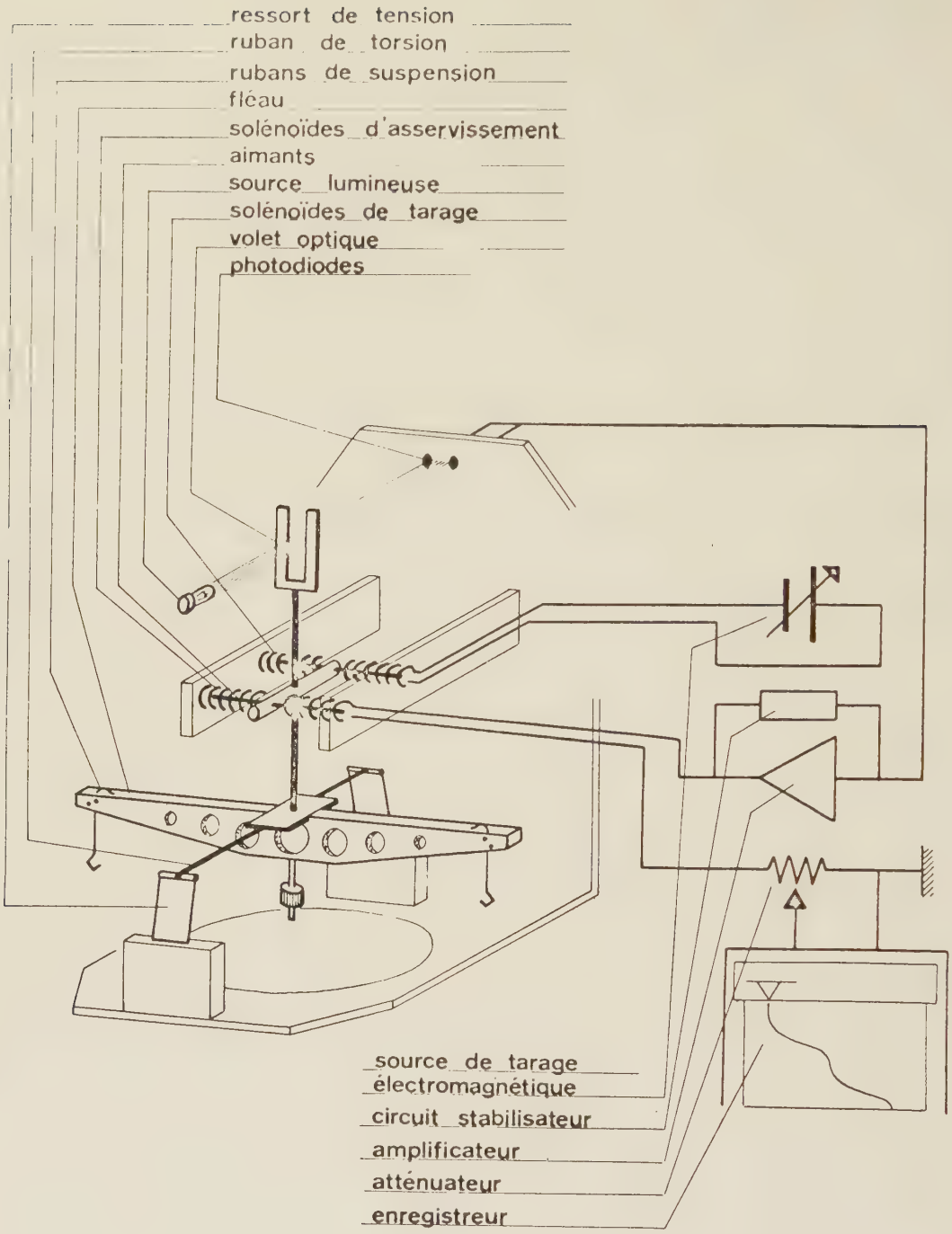


Fig. 2 - Principe de fonctionnement de la balance.

L'enregistrement de ce courant proportionnel à la variation de poids ou de force subie par l'échantillon traduit sur un diagramme l'évolution du phénomène étudié.

b) Sensibilité

La sensibilité de la microbalance est de 5.10^{-7} g ce qui signifie que l'enregistreur peut détecter 0,5 µg ; sa charge utile maximale est de 10 grammes. Nous avons remarqué que cette sensibilité est effectivement obtenue seulement lorsque les charges utiles ne dépassent pas 3 à 4 grammes.

c) Fixation de la balance (Fig. 3)

Nous avons choisi une fixation de la balance au plafond ; en effet, les vibrations transmises par le plafond sont moins importantes que celles transmises par le sol ou les murs du laboratoire.

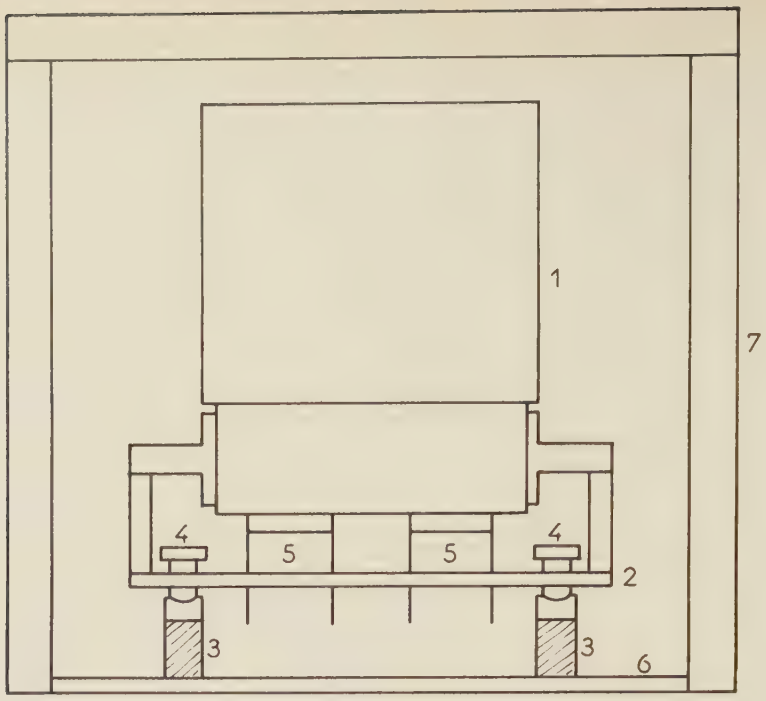
La balance est fixée à une couronne circulaire en aluminium qui repose sur une plaque d'aluminium (fig. 4) solidaire de la suspension par l'intermédiaire de trois vis à 120° l'une de l'autre, les vis servant aussi à régler l'horizontalité de la balance. Afin d'éliminer les petites vibrations éventuelles, les vis ne reposent pas directement sur la plaque d'aluminium mais sur des petits cylindres antivibrations en caoutchouc synthétique.

B. L'électroaimant

a) Les pièces polaires

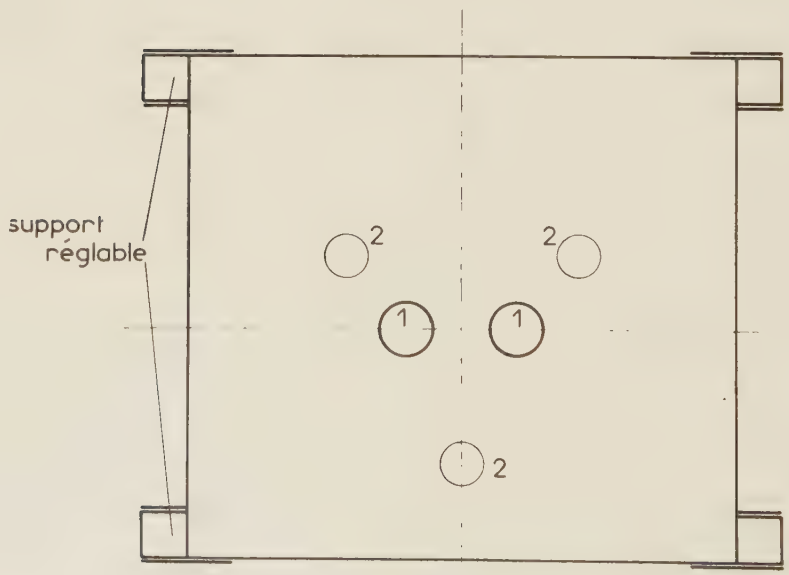
Nous utilisons pour faire nos mesures la méthode de Faraday. L'échantillon dont on mesure la susceptibilité est plongé tout entier dans une induction non uniforme.

Les pièces polaires de l'électroaimant sont spécialement conçues pour donner un champ magnétique intense et inhomogène avec un maximum assez large de la fonction $B \frac{\partial B}{\partial x}$. La forme de cette fonction a été optimisée pour un entrefer égal à 30 mm.



1 Balance.
2 Couronne d'aluminium.
3 Caoutchouc anti vibrations.
4 Vis de réglage.
5 Sortie de tube.
6 Plaque d'aluminium.
7 Suspension.

Fig. 3 - Fixation de la balance.



1 - trous pour tubes laboratoire.
2 - emplacement des cylindres caoutchouc.

Fig. 4 - Plaque d'aluminium supportant la balance.

b) Fonctionnement de l'électroaimant

L'électroaimant à entrefer variable est placé sur un cric muni d'un moteur qui permet d'obtenir des déplacements verticaux extrêmement lents. L'alimentation de l'électroaimant est stabilisée.

La montée du champ est programmée par un moteur synchrone pour des raisons qui seront expliquées plus loin.

c) Prospection du champ magnétique

Nous avons étudié à l'aide d'une sonde à effet Hall la variation de l'induction magnétique (Fig. 5, 7) et du terme $B \frac{\partial B}{\partial x}$ (Fig. 6) en fonction de la distance à l'axe des pièces polaires pour une intensité égale à 4,8 A.

Les mesures ont été faites avec une incertitude sur les distances de l'ordre de 5 mm due aux dimensions de la sonde à effet Hall.

C. Conditionnement de la salle et mise en place des protections de la nacelle porte-échantillon

a) La thermostatation

Nous avons effectué une thermostatation efficace de la salle pour que les variations thermiques soient constamment nulles car le système d'équilibrage de la balance ainsi que les modules électroniques ont un coefficient thermique non nul.

b) Influence du champ magnétique sur la balance

Nous avons noté au cours des premiers essais une influence importante de l'induction magnétique créée par l'électroaimant sur la balance.

Nous avons effectué une série de mesures sans rien accrocher au fléau de la balance avec un champ de l'ordre de 12 000 gauss, l'enregistreur décèle une force de 8 à 10 μ g exercée sur le fléau. Si nous coupons le champ,la plume de l'enregistreur ne revient pas au zéro. De plus, la force enregistrée varie avec la vitesse à laquelle nous établissons le champ. Afin d'éliminer de tels effets qui interdisaient une exploitation optimum des possibilités de la balance, nous

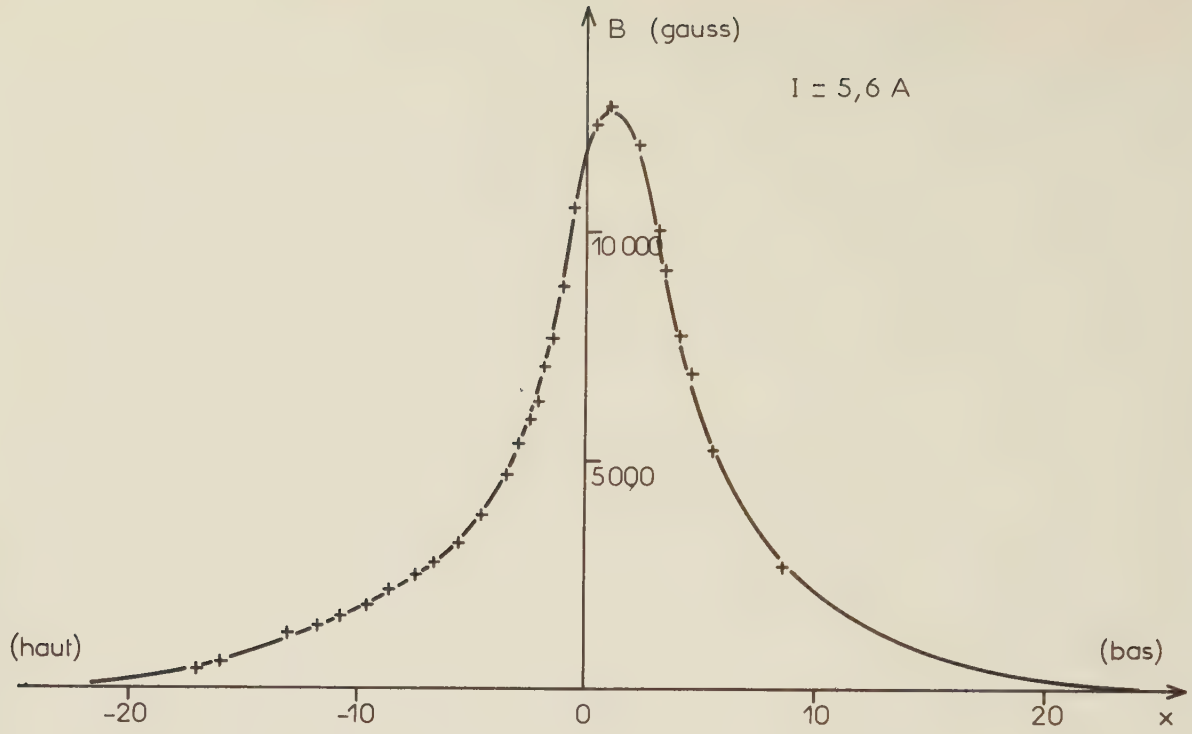


Fig. 5 - Variation de B en fonction de la distance à l'axe polaire.

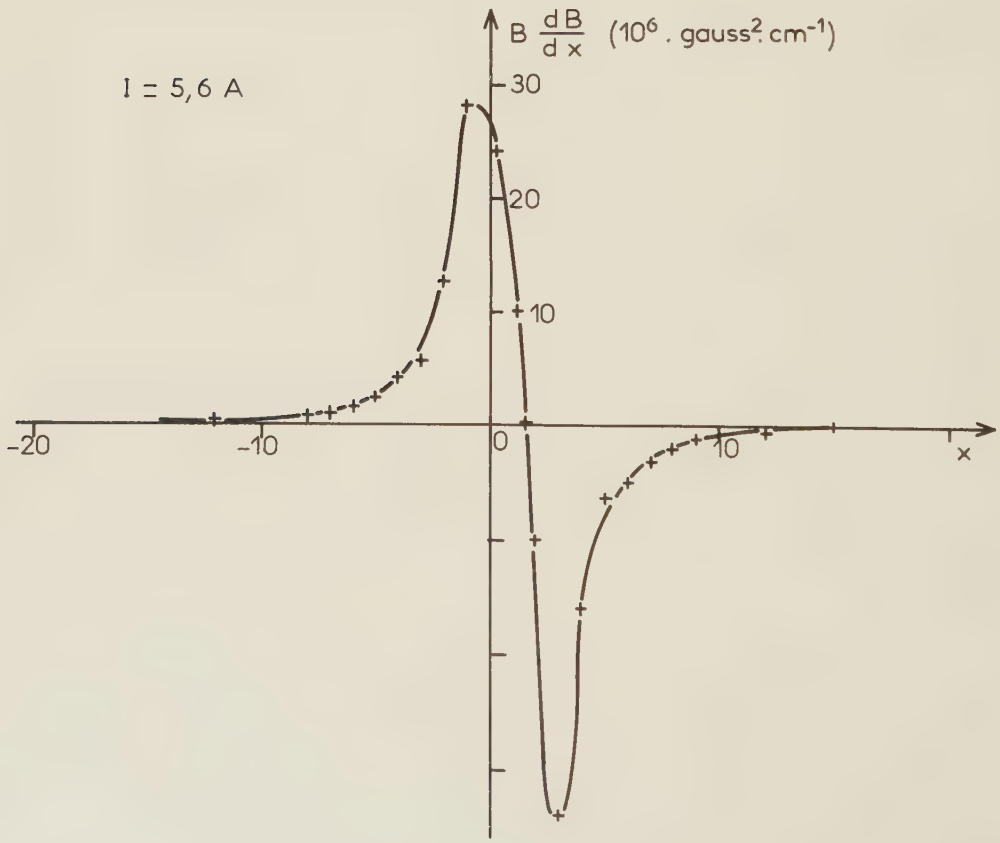


Fig. 6 - Etude de $B \frac{\partial B}{\partial x}$ en fonction de la distance x à l'axe polaire.

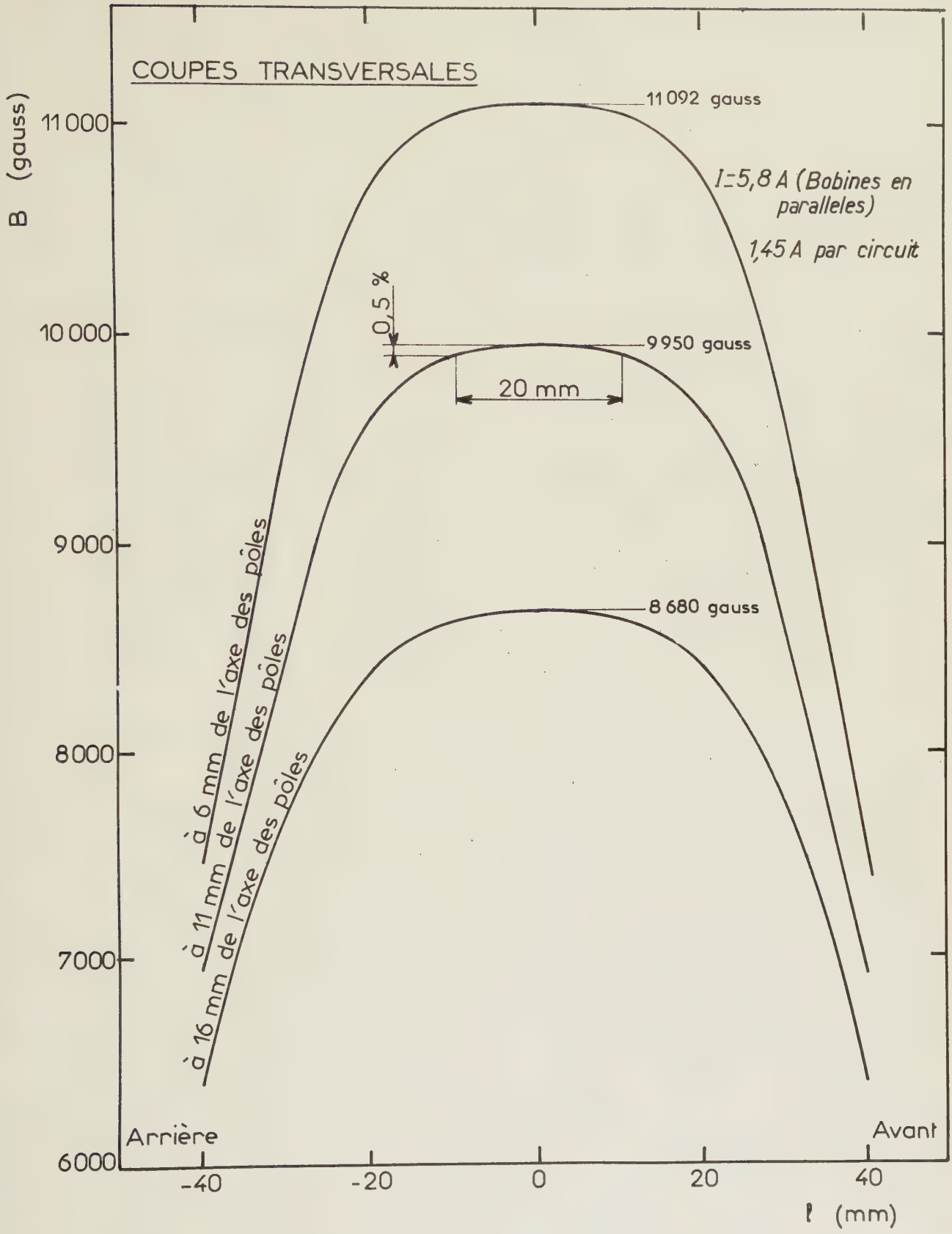
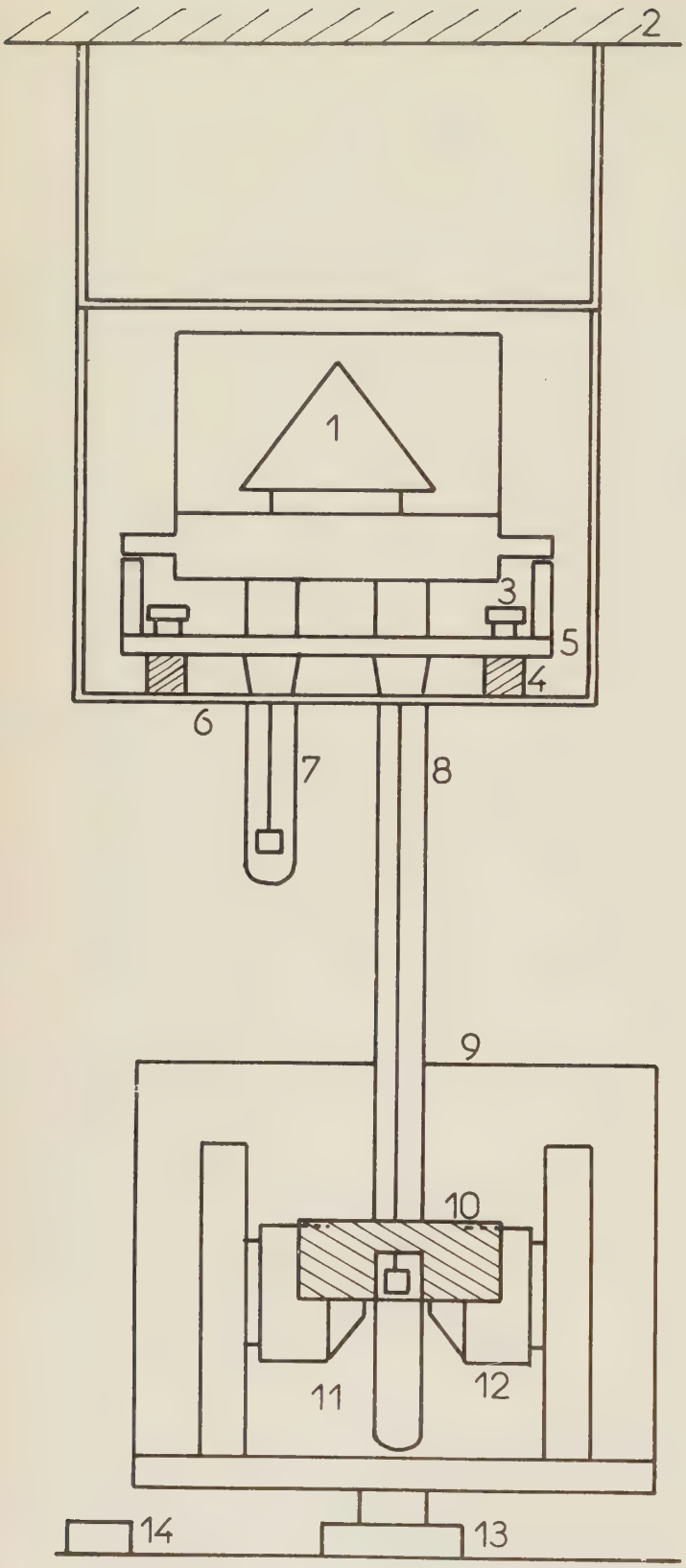


Fig. 7 - Coupes transversales de B à différentes distances de l'axe polaire.



1 Balance.
2 Plafond.
3 Vis.
4 Caoutchouc anti vibrations.
5 Couronne d'alu.
6 Plaque d'alu.
7 Tube de tare.
8 Tube laboratoire.
9 Blindage.
10 Plaque d'acier.
11 Coupelle.
12 Electro aimant.
13 Cric.
14 Moteur.

Fig. 8 - Schéma d'ensemble du dispositif expérimental

avons été amené à réaliser un montage destiné à annuler l'influence de l'induction magnétique sur la microbalance.

Il a été nécessaire pour ce faire de réaliser un blindage magnétique de l'électroaimant : une cage en acier inoxydable, percée d'un trou pour permettre le passage du tube protégeant l'échantillon, entoure l'électroaimant. Un schéma d'ensemble de l'installation est donné par la fig. 8.

Dans ces conditions, la force parasite agissant sur le fléau de la balance est seulement de 1 à 2 µg. Pour améliorer encore ce résultat, nous avons mis une plaque demi-circulaire sur les deux enroulements de l'électroaimant. Après cela, la force exercée sur le fléau de la balance ne dépasse plus 0,5 µ g.

Un moteur synchrone commande en outre l'alimentation de l'électroaimant afin que l'établissement du champ s'effectue toujours à la même vitesse ce qui permet d'avoir une force parasite réduite à 0,5 µg et en outre parfaitement reproductible.

c) Le tube laboratoire et la coupelle (Fig. 9)

Le tube laboratoire à double parois consiste en une jaquette parcourue par un fluide thermostaté ; un calorifugeage de l'ensemble du tube assure une constance de la température avec une précision de $\pm$ 1/10° entre la température ambiante et 150°C. La coupelle protégée par ce tube est fixée à la balance par l'intermédiaire d'une tige de verre très fine. Il a été nécessaire de réaliser une coupelle de mesure réduisant au maximum les pertes par évaporation des substances liquides étudiées ; ces pertes même très faibles deviennent catastrophiques lorsqu'on désire déterminer avec une précision de l'ordre de 1 µ g les forces magnétiques agissant sur une masse de substance donnée. Une coupelle cylindrique en pyrex recouverte par une plaquette de verre rodé de très faible épaisseur nous a permis de résoudre ce problème.

Le coefficient d'aimantation du pyrex est rigoureusement indépendant de la température dans le domaine de température étudié.

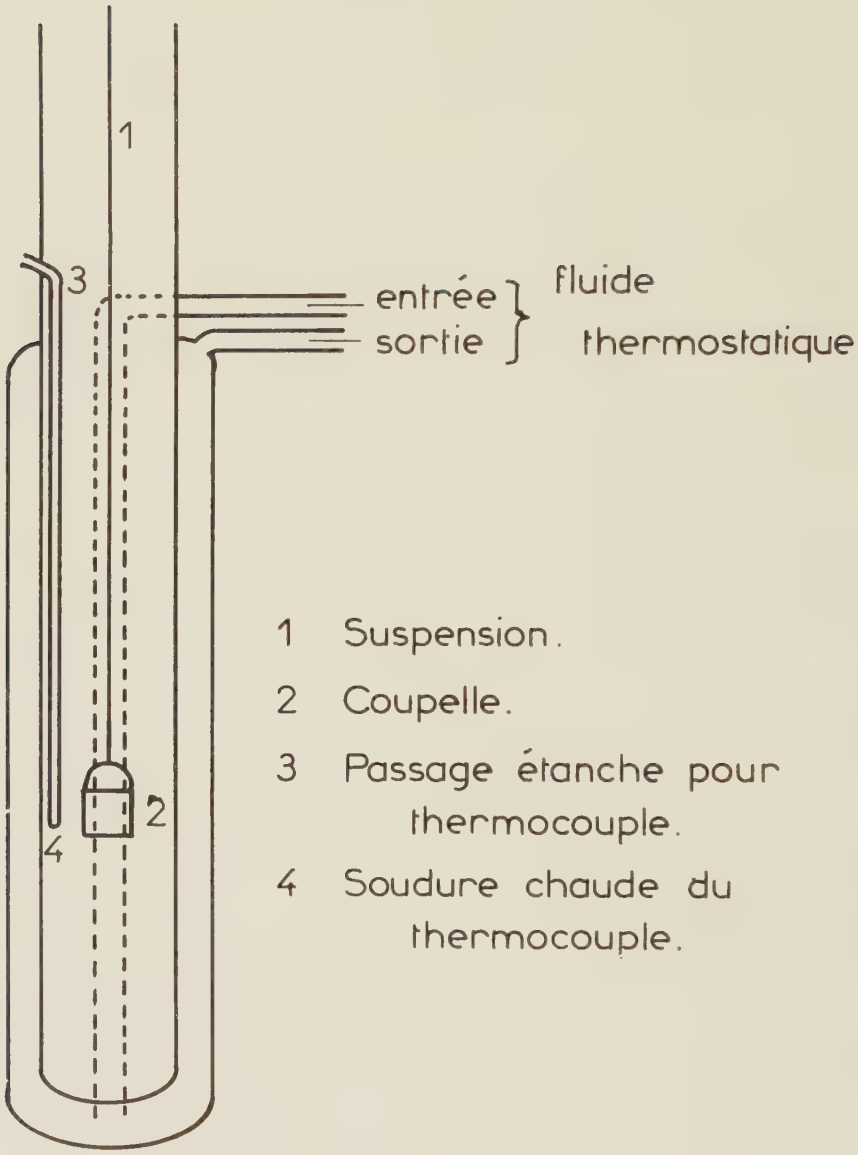


Fig. 9 - Tube laboratoire et coupelle.

d) Mesure de la température

Le détecteur utilisé pour mesurer la température au voisinage de l'échantillon est un thermocouple Alumel, chromel.

La soudure chaude est placée près de la coupelle porte-échantillon et un passage étanche assure la traversée des fils du thermocouple vers l'extérieur du tube laboratoire. Un tube de verre de faible diamètre guide le fil du thermocouple contre la paroi interne du tube pour ne pas gêner le centrage de la suspension.

L'étalonnage du thermocouple entre 0 et 160° a été fait par rapport à une résistance de platine.

II - Etude de la sensibilité de l'appareil

Pour étudier la sensibilité de la balance magnétique nous avons effectué plusieurs mesures de susceptibilités magnétiques avec divers composés. Nous donnons dans le tableau suivant les résultats de 10 mesures différentes effectuées sur du phtalate de dibutyl. Nous avons pris arbitrairement la mesure n°5 comme référence en lui attribuant la valeur $\chi = -0,62\,900.10^{-6}$ uem CGS par gramme donnée par la littérature et en déterminant toutes les autres valeurs par rapport à cette quantité.

N° de la mesure	Force agissant sur la substance (mg)	Masse de substance (mg)	$-\chi\ 10^{+6}$ uem CGS. g^{-1}
1	1,642	145,542	0,62914
2	1,643	145,660	0,62901
3	1,630	144,500	0,62905
4	1,645	145,844	0,62890
5	1,641	145,486	0,62900
6	1,659	147,113	0,62886
7	1,662	147,400	0,62877
8	1,656	146,800	0,62907
9	1,643	145,740	0,62850
10	1,649	146,180	0,62906

Description d'une mesure - Précision obtenue

Une fois la coupelle vide accrochée à la suspension, nous réalisons un équilibrage approché du fléau à l'aide de tares constituées par des sphères de verre que l'on place dans une nacelle symétrique de la nacelle de mesure. Nous mettons alors la balance ainsi que l'enregistreur sous tension.

Nous améliorons l'équilibrage à l'aide du module de tarage électromagnétique à commande manuelle pour rester dans la gamme de sensibilité cherchée.

Nous établissons le champ magnétique et nous mesurons la force F_c exercée sur la coupelle vide.

Nous remplissons ensuite la coupelle de substance et déterminons le poids de l'échantillon. La possibilité d'avoir le poids de l'échantillon directement par la microbalance est un facteur de précision très important. En effet, quand nous mesurons la susceptibilité magnétique d'un corps assez volatil à température ordinaire (à la sensibilité de la balance) comme l'eau par exemple, nous pouvons déterminer le poids exact à chaque instant et la force exercée correspondante. Pour calculer la susceptibilité magnétique de la substance, il ne reste plus qu'à mesurer la force exercée sur l'échantillon et sur le même volume de substance de référence.

Dans le tableau suivant, nous donnons les susceptibilités magnétiques de l'eau et de l'aniline.

Nous avons choisi le phtalate de dibutyl comme référence parce qu'il a une faible tension de vapeur à la température de 20°C, température à laquelle sont faîtes toutes les mesures.

Référence de la mesure	$\chi \cdot 10^6$ uem CGS g^{-1}	
	eau	aniline
Mesure n° 1	- 0,71231	- 0,66654
n° 2	- 0,71228	- 0,66651
n° 3	- 0,71260	- 0,66635

Les valeurs de la susceptibilité magnétique de l'eau et de l'aniline données par la littérature sont respectivement $-0,720.10^{-6}$ et 0,676 uem CGS par gramme.

L'écart entre les résultats obtenus et ceux de la littérature peut être dû à l'impureté des produits. Nous n'avons pas l'ambition d'effectuer ici une détermination absolue des susceptibilités magnétiques mais seulement de mettre en évidence la grande sensibilité de l'appareillage.

Les mêmes mesures de la susceptibilité magnétique de l'aniline donnent en prenant cette fois comme référence l'eau ($\chi_{réf} = -0,71231$ uem CGS. g^{-1}).

Mesure n° 1 = 0,66647 10^{-6} uem CGS par gramme
n° 2 = 0,66644 " " "
n° 3 = 0,66630 " " "

Nous remarquons l'excellente cohérence interne de nos valeurs.

Nous avons utilisé pour calculer les susceptibilités magnétiques la formule suivante :

$$\chi_s = \lambda \cdot \frac{M_R - M_c}{M_s - M_c} \left(\chi_R - \frac{\chi_a}{\rho_R}\right) + \frac{\chi_a}{\rho_s}$$

χ_s : susceptibilité magnétique de la substance.

$$\lambda = \frac{F_s - F_c}{F_R - F_c}$$

F_s : force exercée sur la substance.
F_R : force exercée sur la référence.
F_c : force exercée sur la coupelle vide.
ρ_s : masse volumique de la substance.
χ_R : susceptibilité massique de la référence.
χ_a : susceptibilité massique du gaz dans lequel baigne la substance.

$$\frac{\Delta\chi}{\chi} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} + \frac{\Delta M}{M} + \frac{\Delta\left(\chi_R - \frac{\chi_a}{\rho_R}\right)}{\chi_R - \frac{\chi_a}{\rho_R}}$$

$$\Delta\left(\chi_R - \frac{\chi_a}{\rho_R}\right) = 0$$

Donc :

$$\boxed{\frac{\Delta\chi}{\chi} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} + \frac{\Delta M}{M}}$$

Or, nous avons

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta F}{F}$$

$\Delta M = \Delta F = 1\ \mu g = 10^{-3}$ mg

Les forces mesurées sont généralement de l'ordre de 2 mg.

Les masses mesurées sont de l'ordre de 100 mg.

$$\frac{\Delta M}{M} = 10^{-5}$$

$$\frac{\Delta F}{F} = 5.10^{-4}$$

$$\frac{\Delta M}{M} << \frac{\Delta F}{F}$$

Donc :

$$\frac{\Delta\chi}{\chi} = 5.10^{-4}$$

$\Delta\chi = 5\chi\ 10^{-4}$ avec $\chi = 0,6.10^{-6}$

$$\boxed{\Delta\chi = 3.10^{-10}}$$

Nous constatons à l'examen des résultats donnés précédemment que la détermination de la susceptibilité magnétique est obtenue avec une incertitude $\Delta\chi = \pm 3.10^{-10}$ uem CGS par gramme. Cette valeur est celle correspondant au résultat fourni par le calcul d'erreur effectué.

Cette sensibilité a bien entendu un sens seulement lorsqu'il s'agit de comparer des mesures par rapport à une substance de référence dont la susceptibilité est connue. Elle trouve en outre toute sa justification lorsqu'il s'agit de suivre l'évolution d'un produit donné en fonction du temps ou de la température. C'est pour ce type d'utilisation que cet appareillage s'avère le plus précieux.

TROISIEME PARTIE

PROPRIETES MAGNETIQUES DES SUBSTANCES NEMATIQUES

INTRODUCTION

Ce travail s'inscrit dans un programme général d'étude des propriétés magnétiques des cristaux liquides, étude dont l'intérêt et le besoin ont été déjà de nombreuses fois évoqués (3).

Les propriétés magnétiques des cristaux liquides sont actuellement très incomplètement connues puisque seuls quelques matériaux ont leurs propriétés décrites dans des références déjà anciennes (1, 2).

Après avoir repris les études relatives au paraazoxyanisol (4), nous précisons les propriétés magnétiques caractérisant divers matériaux récemment synthétisés.

L'étude de la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température permettra de préciser l'évolution du degré d'ordre du milieu lorsqu'on passe d'une structure mésomorphe à un liquide isotrope.

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant quelques unes des caractéristiques physiques des matériaux étudiés.

Nous avons reporté en particulier les valeurs de la susceptibilité (χ_{cal}) calculée en utilisant la systématique magnétochimique (10).

	P.A.A.	M.B.B.A.	Produit MERCK
Température de fusion	116°C	19°C	19°C
Température de transition Méso-isotrope	133°C	43°C	74°C
M	258	267	284
$\bar{\chi}_{cal}$ uem CGS. g^{-1}	$5,54.10^{-7}$	$6,53.10^{-7}$	——

I - Propriétés magnétiques de quelques substances nématiques - Etude de la transition phase nématique - phase isotrope

Trois produits nématiques ont été étudiés. Une exploitation complète des résultats nouveaux relatifs au paraazoxyanisol (P.A.A.) est proposée.

Les propriétés magnétiques du p-(p'-méthoxybenzilidène) butylaniline (MBBA) et celles d'un nouveau matériau, nématique à la température ambiante et dénommé phase nématique IV* sont pour la première fois décrites ici.

A. Variation de la susceptibilité magnétique de quelques substances nématiques avec la température - Exposé des résultats

a) Etude du paraazoxyanisol (P.A.A.)

Les mesures ont été effectuées à l'aide de la balance magnétique décrite dans la première partie.

Conditionnement des échantillons

Nous utilisons une coupelle cylindrique en pyrex (ϕ = 5 mm, h = 8 mm), le coefficient d'aimantation du pyrex est rigoureusement indépendant de la température dans tout le domaine correspondant à notre travail ; avant le remplissage, nous nettoyons la coupelle avec du chloroforme.

Afin d'éviter la présence des bulles lors du remplissage de la coupelle, nous avons été amenés à effectuer cette opération avec du paraazoxyanisol liquide à une température légèrement supérieure à 133°C** (température de transition nématique → liquide). En effet, le paraazoxyanisol est solide à température ordinaire, en outre la transition liquide isotrope → solide s'accompagne d'une très grande contraction de volume.

---

*La formule du composé fabriqué par la société MERCK n'a pas été révélée, mais il semble probable qu'il s'agit d'un composé du type : $CH_3-O-C_6H_4-N(O)=N-C_6H_4-C_4H_9$.

**Il est recommandé de ne pas dépasser cette température au-delà de laquelle une oxygénation du produit est difficile à éviter.

La coupelle est recouverte avec une plaque rodée de très faible épaisseur afin d'obtenir le plus commodément possible un volume de produit constant et reproductible d'une mesure à l'autre.

Etant donné les dimensions de la coupelle et la valeur du champ magnétique utilisé, (de l'ordre de 9 000 Gauss), on peut admettre que l'effet d'orientation des molécules par les parois est négligeable vis-à-vis de l'effet d'orientation dont est responsable le champ magnétique.

Les valeurs expérimentales de susceptibilité correspondent à la susceptibilité magnétique mesurée dans une direction parallèle au champ magnétique, elles seront notées $\chi_{//}$.

Résultats relatifs au P.A.A.

Toutes les mesures ont été effectuées sous atmosphère d'hélium afin de rendre négligeable dans le domaine de température 20°C-150°C la variation de la poussée d'Archimède en fonction de la température et les courants de convexion, les résultats expérimentaux figurent dans le tableau I.

Tableau I

PARAAZOXYANISOL	
T(°C)	$-\chi.10^{7}$ uem CGS g^{-1}
60	5,62
115	5,62
116	4,78
118,4	4,80
122	4,83
124,4	4,86
126,4	4,87
129,6	4,96
130,8	4,99
131,8	5,05
133	5,64
150	5,64
134	5,64
131,5	5,01
128,5	4,93
126	4,86
121	4,82
112,5	4,77
110	4,76
97,5	4,76

De la température ambiante jusqu'à 116°C, la substance est à l'état de poudre cristalline (isotrope par compensation) ; la susceptibilité magnétique est constante et égale à -5,62*.

A 116°C, on observe la fusion et la valeur de $\chi_{//}$ passe brusquement à -4,78. Dans la phase nématique le diamagnétisme augmente avec la température jusqu'à 133°C température à laquelle la susceptibilité passe d'une façon discontinue de -5,05 à -5,64.

Au-dessus de 133°, la substance est à l'état liquide et $\chi_{//}$ reste constant.

Le solide pulvérisé et le liquide isotrope ont un diamagnétisme indépendant de la température.

Au refroidissement, on peut étendre par surfusion le domaine d'existence de la phase nématique jusque vers 80°C. Au moment où la cristallisation se produit la valeur de la susceptibilité magnétique repasse brusquement à la valeur 5,62 caractérisant le solide isotrope.

b) Etude du p-(p'-méthoxybenzilidène) butylaniline (M.B.B.A.)

Conditionnement des échantillons

Nous avons utilisé pour l'étude du MBBA la même coupelle que pour le paraazoxyanisol. Le MBBA est à l'état nématique à température ordinaire (liquide visqueux). Après remplissage, la coupelle est recouverte comme précédemment avec une plaque de verre rodée de très faible épaisseur.

Nous avons effectué des mesures de susceptibilités magnétiques sur un échantillon de MBBA sous atmosphère d'air. La transition nématique - liquide isotrope se fait à 40°C, température inférieure à 44°C température de transition quand le MBBA est pur. Cet écart peut être attribué à une hydratation du produit.

Afin d'éliminer cet effet, nous avons tiré sous vide assez longtemps, puis nous avons rempli le tube laboratoire d'hélium gazeux.

---

*Toutes les valeurs de susceptibilités magnétiques sont données en uem CGS. g^{-1} à un facteur 10^{-7} près.

Toute la variation thermique est faite sous atmosphère d'hélium et la température de transition devient alors 43°C.

Résultats relatifs au M.B.B.A.

Nous donnons dans le tableau 2 les valeurs de $\chi_{//}$ en fonction de la température. La susceptibilité magnétique du solide est constante et égale à -6,55.

p(p'-méthoxygenzilidène) butylaniline	
T(°C)	$-\chi . 10^{7}$ uem CGS.g^{-1}
- 4	6,55
+ 3	6,55
10	6,55
18	6,55
19	5,73
23	5,79
28,5	5,82
34	5,84
40,1	5,90
42	5,92
42,9	6,32
43	6,55
45,5	6,55
38,9	5,89
34,5	5,84
29,5	5,83
25,3	5,79
21,5	5,75
19,5	5,74
14,5	5,72
10,5	5,68

Tableau 2

A 19°C $\chi_{//}$ devient égale à -5,73. Ensuite, le diamagnétisme augmente régulièrement avec la température dans le domaine d'existence de la phase nématique ; à 43°C, il passe d'une façon discontinue de -5,92 à -6,55 valeur déjà obtenue pour le solide et qui caractérise donc également l'état liquide.

Au cours du refroidissement, comme pour le paraazoxyanizol, le domaine d'existence de la phase nématique se prolongue jusqu'à une température inférieure à 0°C lorsque la surfusion est rompue la valeur de $\chi_{//}$ est à nouveau égale à -6,55.

c) Etude du produit Merck

Le produit Merck est nématique à la température ambiante. Le remplissage de la coupelle se fait de la même façon que pour le MBBA. Nous avons porté dans le tableau 3 les résultats relatifs à l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. A des températures inférieures à 19°C, le produit Merck est solide et la valeur $\chi_{//}$ est constante et égale à -6,10.

Produit Merck	
T(°C)	$-\chi . 10^{7}$ uem CGS. g^{-1}
3	6,12
10	6,12
19	5,22
28	5,26
38,5	5,28
46,5	5,30
55	5,36
60,5	5,42
64	5,48
70,5	5,65
75	6,14
72	5,71
62	5,44
54	5,36
45	5,29
36	5,25
18	5,23
7	5,22
0°	5,20

Tableau 3

Au-delà de 19°C $|\chi_{//}|$ décroît brusquement jusqu'à la valeur 5,2. Dans tout le domaine d'existence de la phase nématique $|\chi_{//}|$ croît

régulièrement jusqu'à 74°C, température à laquelle le produit passe à l'état liquide alors que la valeur de la susceptibilité magnétique devient égale à -6,14.

Comme précédemment, on peut obtenir aisément un état de surfusion de la phase nématique jusqu'à 0°C.

B. Exploitation des mesures et évaluation du paramètre d'ordre du milieu à l'aide des propriétés magnétiques

Exploitation des mesures

Les substances que nous étudions ici sont diamagnétiques et les molécules de forme allongée tendent à s'orienter de façon à ce que leur plus grande dimension coïncide avec la direction du champ magnétique.

Les molécules peuvent tourner librement sur elles-mêmes autour d'un axe correspondant à la direction de la grande dimension de la molécule Afin de tenir compte de cet effet de moyennisation des propriétés magnétiques, nous définirons une anisotropie moléculaire (positive) : $\chi_a - \chi_b$.

χ_a : susceptibilité suivant l'axe de la molécule

χ_b : moyenne des susceptibilités dans un plan perpendiculaire à cet axe.

Si χ_1, χ_2 et χ_3 sont les susceptibilités principales mesurées sur un monocristal de structure monoclinique à molécules parallèles (PAA par exemple) nous aurons alors :

$$\chi_a = \chi_1$$

$$\chi_b = \frac{\chi_2 + \chi_3}{2}$$

χ_1 correspondant à la susceptibilité magnétique la plus faible en valeur absolue.

Voyons maintenant l'exploitation des résultats qu'il est possible de faire suivant l'état physique du matériau (solide, nématique ou liquide).

a) Etat solide (poudre microcristalline non orientée)

La susceptibilité magnétique mesurée que nous avons appelée $\chi_{//}$ (susceptibilité mesurée dans une direction // à celle du champ magnétique) est égale à la susceptibilité magnétique moyenne du monocristal puisque le matériau étudié est isotrope par compensation.

b) Etat nématique

Le diamagnétisme est d'autant plus faible que les molécules sont bien orientées. Cette orientation devient de moins en moins bonne au fur et à mesure que l'agitation thermique vient perturber l'ordre local. Le champ magnétique assure la présence d'un minimum de défauts.

On peut définir une anisotropie magnétique macroscopique $\Delta\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp}$ ($\chi_{\perp}$ susceptibilité mesurée dans une direction $\perp$ au champ).

$$\text{avec } \bar{\chi} = \frac{2\chi_{\perp} + \chi_{//}}{3}$$

ce qui entraîne $$-\Delta\chi = \frac{3}{2}(\bar{\chi} - \chi_{//}) \qquad (1)$$

Afin de pouvoir interpréter les variations des propriétés magnétiques en terme d'orientation moléculaire, nous allons établir la relation liant l'anisotropie magnétique au paramètre d'ordre $S = 1 - \frac{3}{2}\overline{\sin^2\theta}$ *. Couramment utilisé pour caractériser le degré d'orientation d'une phase nématique :

Soit :

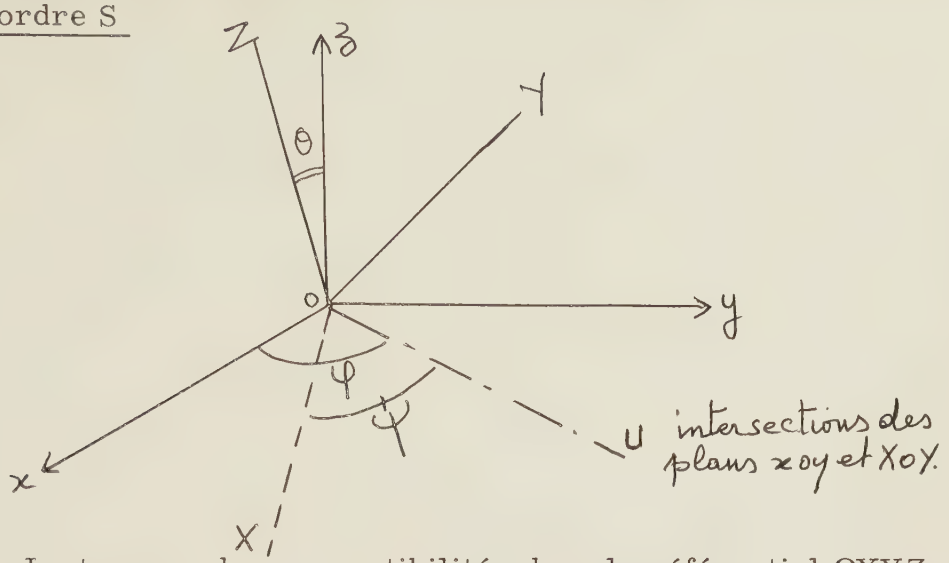
$$\bar{\chi} = \frac{\chi_a + \chi_b + \chi_c}{3}$$

$$\Delta\chi_{\sigma} = (\chi_c - \frac{\chi_a + \chi_b}{2})$$

---

* θ représente l'angle que fait une molécule avec l'axe magnétique principal.

Calcul de l'anisotropie magnétique macroscopique $\Delta\chi$ en fonction du paramètre d'ordre S



- Le tenseur des susceptibilités dans le référentiel OXYZ lié à la molécule est diagonal.

On pose :

$$\chi_{XX} = \chi_a$$

$$\chi_{YY} = \chi_b$$

$$\chi_{ZZ} = \chi_c$$

- Soit oxyz un référentiel lié à l'échantillon tel que oz soit parallèle à l'axe optique de la phase considérée ; α_{ii} et α_{ij} sont les cosinus directeurs liant le référentiel OXYZ à oxyz.

	x	y	z
$(\chi_a)X$	α_{11}	α_{12}	α_{13}
$(\chi_b)Y$	α_{21}	α_{22}	α_{23}
$(\chi_c)Z$	α_{31}	α_{32}	α_{33}

Le tenseur des susceptibilités de la molécule dans le référentiel xyz s'écrit :

$$\begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{pmatrix} = \tilde{(M)} \cdot \begin{pmatrix} \chi_a & 0 & 0 \\ 0 & \chi_b & 0 \\ 0 & 0 & \chi_c \end{pmatrix} \cdot (M)$$

avec

$$M = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix}$$

D'où les expressions :

$$\chi_{xx} = \alpha_{11}^2 \chi_a + \alpha_{21}^2 \chi_b + \alpha_{31}^2 \chi_c$$
$$\chi_{yy} = \alpha_{12}^2 \chi_a + \alpha_{22}^2 \chi_b + \alpha_{32}^2 \chi_c$$
$$\chi_{zz} = \alpha_{13}^2 \chi_a + \alpha_{23}^2 \chi_b + \alpha_{33}^2 \chi_c$$

(1)

$$\chi_{xy} = \alpha_{11}\,\alpha_{12}\,\chi_a + \alpha_{21}\,\alpha_{22}\,\chi_b + \alpha_{31}\,\alpha_{32}\,\chi_c$$
$$\chi_{yz} = \alpha_{12}\,\alpha_{13}\,\chi_a + \alpha_{22}\,\alpha_{23}\,\chi_b + \alpha_{32}\,\alpha_{33}\,\chi_c$$
$$\chi_{zx} = \alpha_{13}\,\alpha_{11}\,\chi_a + \alpha_{23}\,\alpha_{21}\,\chi_b + \alpha_{33}\,\alpha_{31}\,\chi_c$$

La position du référentiel xyz étant repérée par rapport au référentiel XYZ au moyen des angles d'Euler ψ , θ , Ψ , les cosinus directeurs α_{ij} peuvent s'exprimer de la façon suivante :

	x	y	z
X	$\cos\Psi\cos\psi - \sin\Psi\sin\psi\cos\theta$	$\sin\psi\cos\Psi + \cos\psi\sin\Psi\cos\theta$	$\sin\theta\sin\psi$
Y	$-\cos\psi\sin\Psi - \sin\psi\cos\Psi\cos\theta$	$-\sin\psi\sin\Psi + \cos\psi\cos\Psi\cos\theta$	$\sin\theta\cos\Psi$
Z	$\sin\psi\sin\theta$	$-\cos\psi\sin\theta$	$\cos\theta$

Les expressions (1) deviennent en fonction de ψ , θ , Ψ :

$$\chi_{xx} = (\chi_a - \chi_b)\left[\cos^2\Psi\cos^2\psi + \sin^2\Psi\sin^2\psi\cos^2\theta - \cos\Psi\sin\Psi\sin 2\psi\cos\theta\right] + \chi_b + \sin^2\psi\sin^2\theta\,(\chi_c - \chi_b)$$

$$\chi_{yy} = (\chi_a - \chi_b)\left[\cos^2\Psi\sin^2\psi + \cos^2\psi\sin^2\Psi\cos^2\theta + \cos\Psi\sin\Psi\sin 2\psi\cos\theta\right] + \chi_b + \cos^2\psi\sin^2\theta(\chi_c - \chi_b)$$

$$\chi_{zz} = \sin^2\theta\sin^2\Psi\,\chi_a + \sin^2\theta\cos^2\Psi\,\chi_b + \cos^2\theta\,\chi_c$$

$$\chi_{xy} = (\cos^2\Psi\cos\psi\sin\psi + \cos\Psi\sin\psi\cos^2\psi\cos\theta - \sin\psi\cos\Psi\sin^2\psi\cos\theta - \sin^2\Psi\cos\psi\sin\psi\cos^2\theta)\,\chi_a$$
$$(-\sin^2\psi\sin\psi\cos\psi - \sin^2\psi\sin\Psi\cos\Psi\cos\theta + \cos^2\psi\cos\Psi\sin\Psi\cos\theta + \cos\psi\sin\psi\cos^2\Psi\cos^2\theta)\,\chi_b$$
$$- \sin\psi\cos\psi\sin^2\theta)\,\chi_c$$

$$\chi_{yz} = (\sin\Psi\cos\Psi\sin\phi\sin\theta + \cos\phi\sin^2\Psi\cos\theta\sin\theta)\,\chi_a$$
$$+ \cos^2\Psi\cos\phi\cos\theta\sin\theta - \sin\phi\sin\Psi\cos\Psi\sin\theta)\,\chi_b$$
$$- \cos\phi\cos\theta)\,\chi_c$$

$$\chi_{zx} = (\sin\phi\cos\phi\cos\Psi\sin\theta - \sin^2\phi\sin\Psi\sin\theta\cos\theta\,)\chi_a$$
$$(+ \sin\theta\cos\Psi\cos\phi\sin\Psi - \sin\phi\cos^2\Psi\sin\theta\cos\theta)\,\chi_b$$
$$+ \cos\theta\sin\phi\sin\theta\,\chi_c$$

Toutes les orientations des molécules autour de l'axe oz étant possibles, les angles ϕ et Ψ peuvent prendre n'importe quelle valeur entre 0 et 2π :

$$\overline{\sin^2\phi} = \overline{\cos^2\phi} = \frac{1}{2} \quad ; \quad \overline{\sin 2\phi} = \overline{\cos\phi} = \overline{\sin\phi} = 0$$
$$\overline{\sin^2\Psi} = \overline{\cos^2\Psi} = \frac{1}{2} \quad ; \quad \overline{\sin 2\Psi} = \overline{\sin\Psi} = \overline{\cos\Psi} = 0$$

Nous pouvons donc en déduire les valeurs moyennes de $\bar{\chi}_{xx}$, $\bar{\chi}_{yy}$, $\bar{\chi}_{zz}$, $\bar{\chi}_{xy}$, $\bar{\chi}_{yz}$ et $\bar{\chi}_{zx}$.

$$\bar{\chi}_{xx}(\theta) = \frac{\chi_a+\chi_b}{4}\,(1 + \overline{\cos^2\theta}) + \frac{\chi_c}{2}\,\overline{\sin^2\theta}$$

$$\bar{\chi}_{yy}(\theta) = \frac{\chi_a+\chi_b}{4}\,(1 + \overline{\cos^2\theta}) + \frac{\chi_c}{2}\,\overline{\sin^2\theta}$$

$$\bar{\chi}_{zz}(\theta) = \frac{\chi_a+\chi_b}{2}\,\overline{\sin^2\theta} + \chi_c\ \overline{\cos^2\theta}$$

$$\bar{\chi}_{xy}(\theta) = \bar{\chi}_{yz}(\theta) = \bar{\chi}_{zx}(\theta) = 0$$

Nous remarquons que $\bar{\chi}_{xx}(\theta) = \bar{\chi}_{yy}(\theta)$. Les termes $\bar{\chi}_{zz}(\theta)$ et $\bar{\chi}_{xx}(\theta)$ ne sont autres que $\chi_{//}$ et $\chi_{\perp}$.

$$\chi_{//} - \chi_{\perp} = \overline{\chi_{zz}} - \overline{\chi_{xx}} = (\chi_c - \frac{\chi_a+\chi_b}{2})(1 - \frac{3}{2}\,\overline{\sin^2\theta})$$

$$\boxed{\chi_{//} - \chi_{\perp} = (\chi_c - \frac{\chi_a+\chi_b}{2})\,(1 - \frac{3}{2}\,\overline{\sin^2\theta})}$$

Soit :

$$\boxed{\Delta\chi = \Delta\chi_o \times S}$$

avec $\Delta\chi_o = (\chi_c - \frac{\chi_a+\chi_b}{2})$

et $S = 1 - \frac{3}{2}\,\overline{\sin^2\theta}$

$\Delta\chi$ étant l'anisotropie macroscopique.

On voit donc qu'il est possible (relation 1), à partir d'une simple mesure de susceptibilité magnétique d'évaluer l'anisotropie magnétique du matériau. Si on connaît en outre les susceptibilités magnétiques principales du monocristal, on peut alors atteindre le paramètre d'ordre caractérisant la phase nématique.

A partir des susceptibilités principales du PAA (4), nous avons évalué le paramètre d'ordre S de la phase nématique à différentes températures : tableau 4.

$$S = \frac{\Delta\chi}{\chi_1 - \frac{1}{2}(\chi_3 + \chi_2)}$$

Paramètre d'ordre du PAA	
T(°C)	S
116	0,53
118,4	0,52
122	0,50
124,4	0,48
126,4	0,47
129,6	0,42
130,8	0,40
131,8	0,37

Tableau 4

Ces résultats sont en très bon accord avec ceux récemment proposés par divers auteurs (13).

c) Etat liquide

Le milieu est isotrope et la susceptibilité mesurée est égale à celle du solide polycristallin.

C. Anisotropie magnétique des phases nématiques

a) Résultats déduits de nos mesures

Nous avons rassemblé dans les tableaux 5, 6 et 7 les valeurs de l'anisotropie magnétique relatives au PAA, au MBBA et au produit Merck.

Les figures 10, 11 et 12 permettent de suivre l'évolution des propriétés magnétiques de ces matériaux en fonction de la température. Les mesures sont faîtes en fonction tout d'abord des températures croissantes puis ensuite lors du refroidissement afin de mettre en évidence le domaine métastable de la phase nématique.

b) Comparaison entre les valeurs d'anisotropie magnétique obtenues par différentes méthodes

Simultanément à nos études de susceptibilités magnétiques, des études d'anisotropie ont été faites par H. Gasparoux et J. Prost (11).

En phase isotrope, on obtient les valeurs de la susceptibilité moyenne, l'agitation thermique ayant pour effet de rendre également probables toutes les orientations possibles des molécules par rapport au champ.

En phase nématique, le champ magnétique oriente les molécules et la grandeur expérimentale (notée $\chi_{//}$) correspond à la susceptibilité la plus forte en valeur relative.

Cette mesure de $\chi_{//}$ associée à celle d'anisotropie magnétique permet le calcul de la susceptibilité magnétique moyenne:

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{//} + 2\,\chi_{\perp}}{3} = \chi_{//} - \frac{2}{3}\,\Delta\chi$$

Les résultats relatifs au PAA sont rassemblés dans le tableau 8.

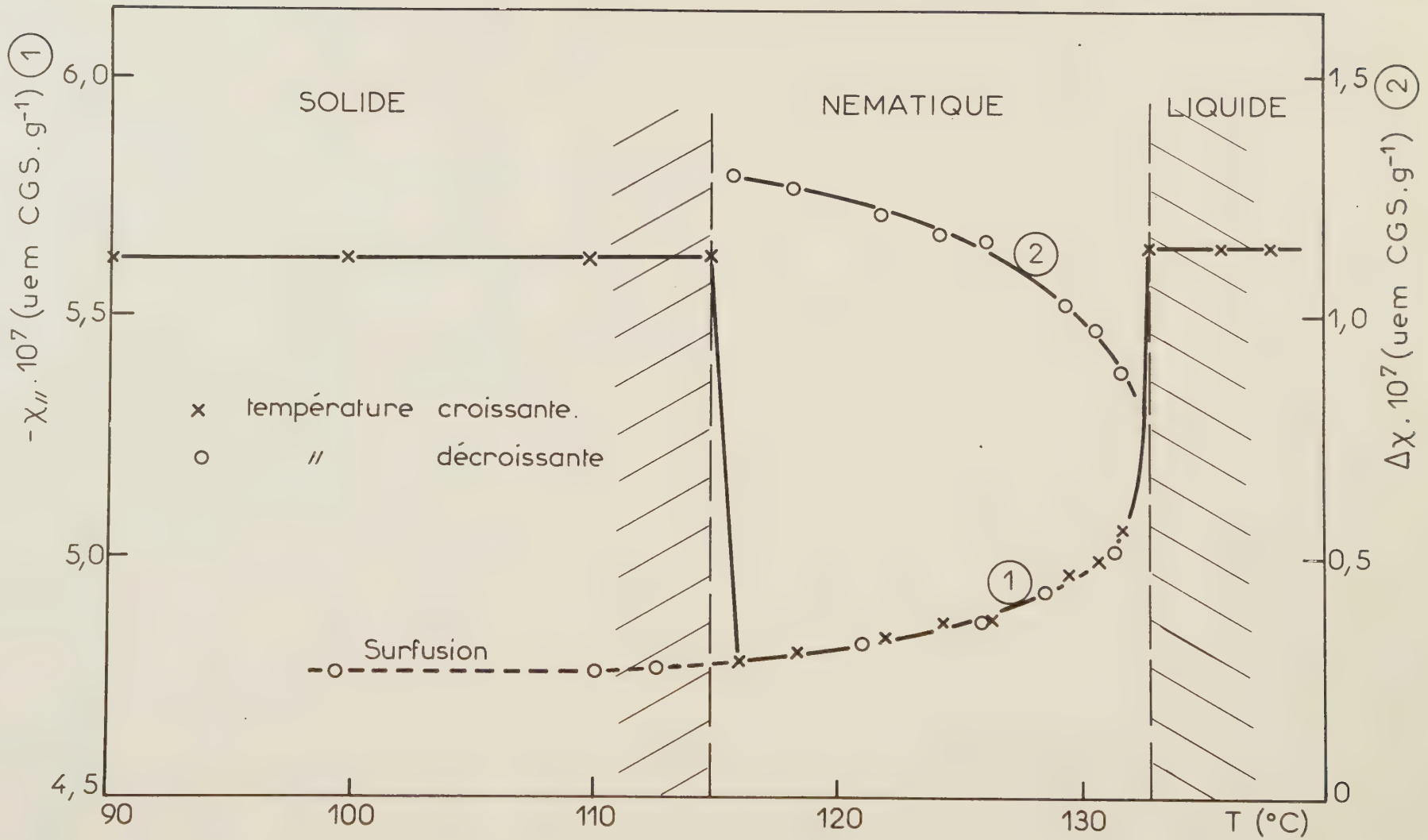


Fig. 10 - Propriétés magnétiques du P. A. A.

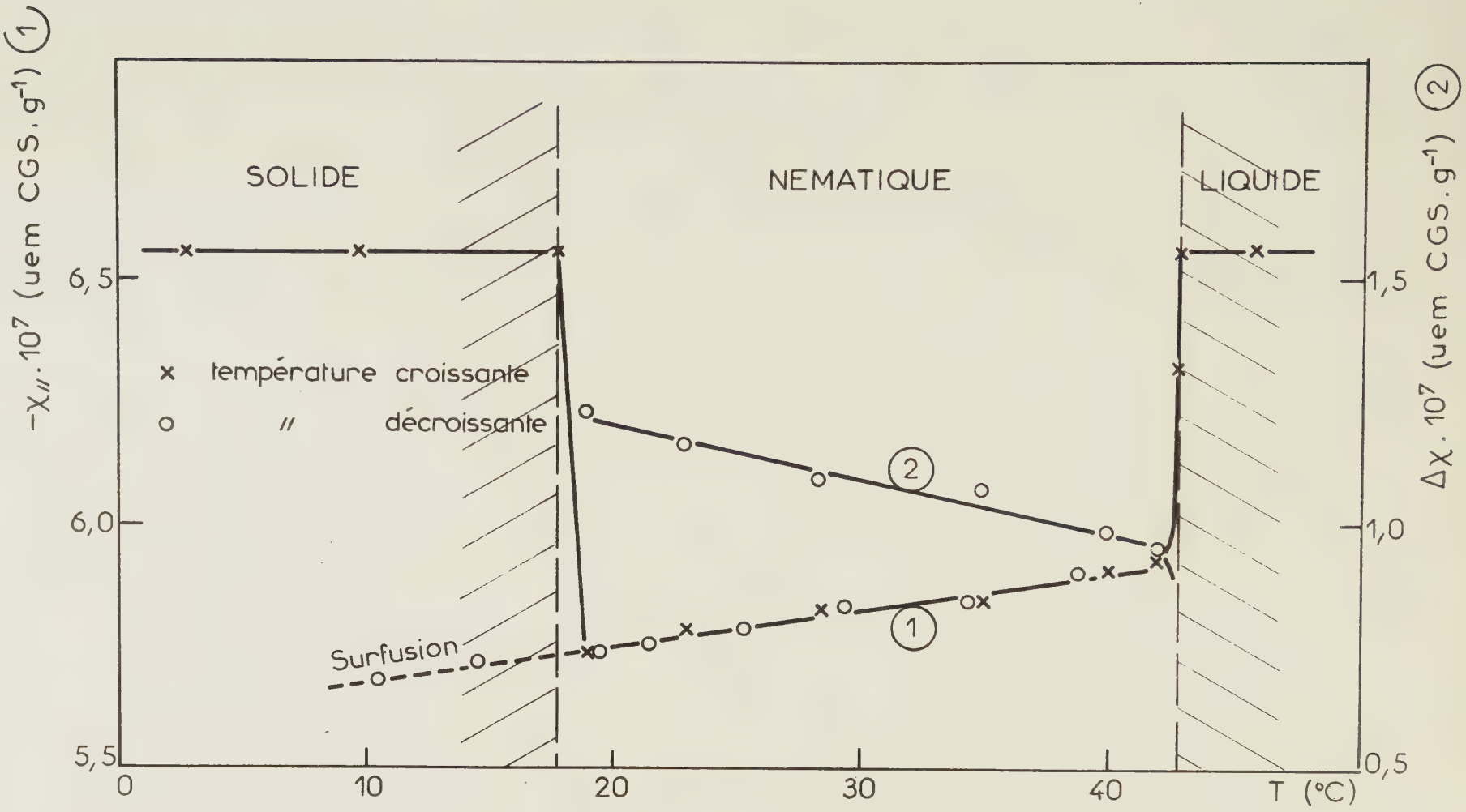


Fig. 11 - Propriétés magnétiques du M. B. B. A.

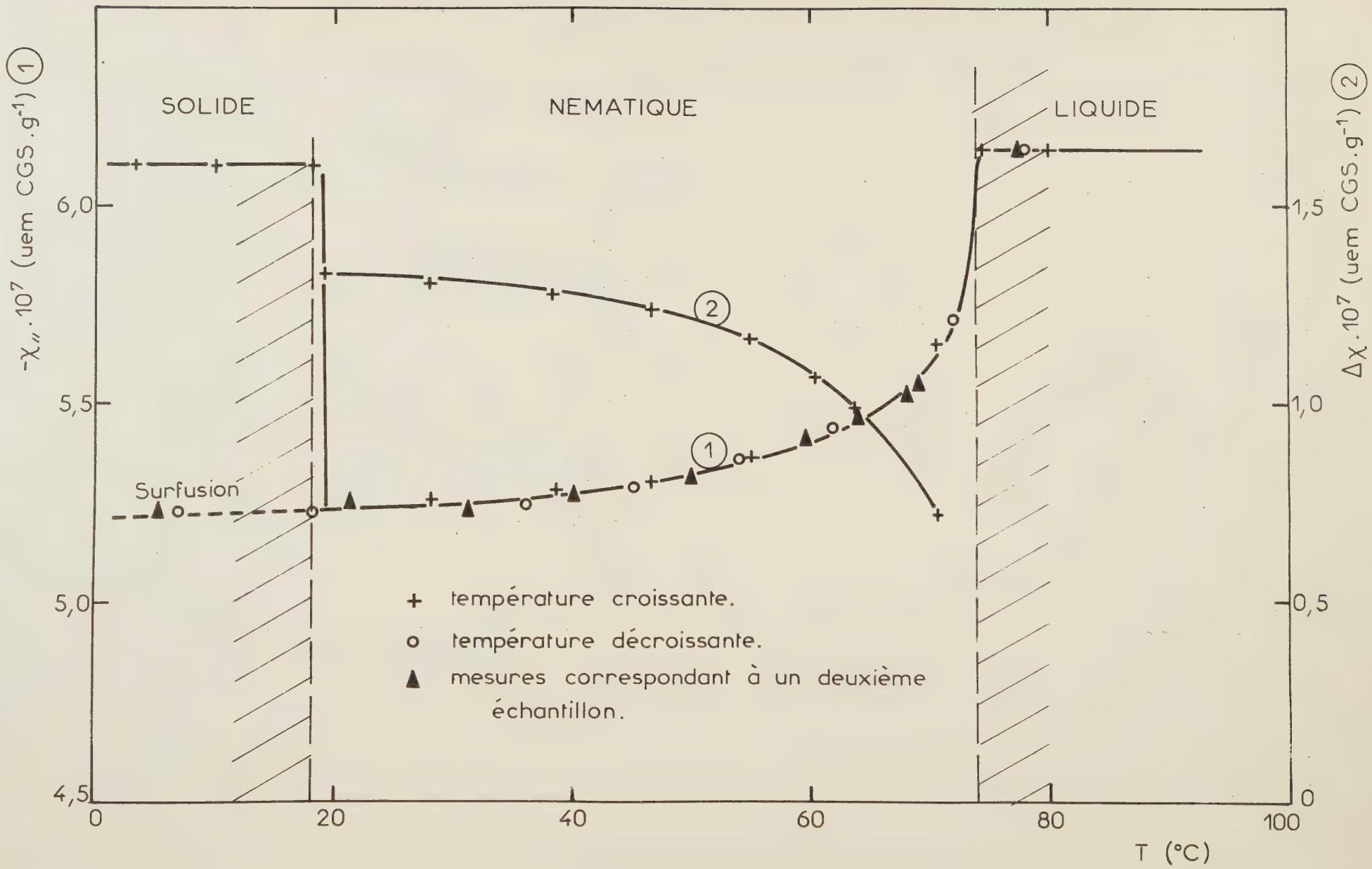


Fig. 12 - Propriétés magnétiques du produit "MERCK"

PAA	
T(°C)	$\Delta\chi \cdot 10^{7}$ uem CGS. g^{-1}
116	1,29
118,4	1,26
122	1,21
124,4	1,17
126,4	1,16
129,6	1,02
130,8	0,97
131,8	0,89

Tableau 5

M.B.B.A.	
T(°C)	$\Delta\chi \cdot 10^{7}$ uem CGS. g^{-1}
19	1,23
23	1,16
28,5	1,09
34	1,07
40,1	0,98
42	0,97

Tableau 6

Produit Merck	
T(°C)	$\Delta\chi \cdot 10^{7}$ uem CGS. g^{-1}
19	1,34
28	1,30
38,5	1,27
46,5	1,24
55	1,15
60,5	1,06
64	0,97
70,5	0,72

Tableau 7

T(°C)	60..115	116	118,4	122	124,4	126,4	129,6	130,8	131,9	134 ....
$-\chi_{//}.10^7$		4,78	4,80	4,83	4,86	4,87	4,96	5,00	5,05	5,64
$-\bar{\chi}.10^7$	5,62	5,47	5,46	5,46	5,47	5,47	5,53	5,54	5,49	5,64
Nature de la phase	solide	NEMATIQUE								Liquide isotrope

Tableau 8

On peut constater que la susceptibilité magnétique moyenne du solide est identique à celle de la phase liquide isotrope. On devrait logiquement s'attendre à ce que cette valeur soit conservée dans tout le domaine de température correspondant à la phase nématique. Nous sommes conduits à penser que l'évaluation directe de $\Delta\chi$ que Zvetkov, H. Gasparoux et J. Prost ont effectué est sous-estimée, car les faibles erreurs pouvant s'introduire par l'intermédiaire de la mesure de $\chi_{//}$ ne peuvent expliquer la diminution de $\bar{\chi}$ dans le domaine nématique.

Remarque

Il est à noter que Zvetkov avait conclu à un accord satisfaisant entre ces valeurs et celles de Foex car ce dernier proposait pour la susceptibilité de la phase isotrope une valeur de $-5,45.10^{-7}$ et non pas la valeur de -5,65 qu'il avait obtenue pour la phase solide.

Nous n'avons pas retrouvé cette différence et avons, au contraire, conclu à une constance de $\bar{\chi}$ quelle que soit la nature de la phase. Il est à remarquer que la valeur que nous proposons ($\bar{\chi} = -5,64.10^{-7}$) est, en outre, en bon accord avec la valeur de $\bar{\chi}$ obtenue à partir de mesures faites par Foex sur un monocristal ($\bar{\chi} = -5,69.10^{-7}$).

Afin de justifier l'affirmation précédente relative à la sous-évaluation de $\Delta\chi$, il nous paraît utile de préciser la façon différente d'envisager ce problème que nous avons précédemment développé.

Si on suppose que la trace du tenseur des susceptibilités ne dépend pas de la phase dans laquelle se trouve le composé (ce qui semble légitime, à la précision de nos mesures, vu l'identité des valeurs des susceptibilités magnétiques correspondant respectivement aux phases solides et isotropes), on peut alors attribuer à la susceptibilité magnétique moyenne, dans la phase nématique, la valeur obtenue pour le liquide isotrope.

On peut alors en déduire $\Delta\chi$ par la relation :

$$\Delta\chi = \frac{3}{2} (\chi_{//} - \bar{\chi})$$

Si, d'autre part, nous connaissons les susceptibilités moléculaires principales χ_1, χ_2, χ_3, la relation :

$$\Delta\chi = (\chi_1 - \frac{\chi_2 + \chi_3}{2})(1 - \frac{3}{2} \overline{\sin^2\theta})$$

nous permet d'évaluer cette anisotropie de manière indépendante.

Le paramètre d'ordre $S = (1 - \frac{3}{2} \overline{\sin^2\theta})$ a été mesuré par différents auteurs (12) à partir de résultats fournis par des techniques très diverses ; ces valeurs sont en bon accord avec les estimations théoriques (13) et nous pouvons donc, à partir des valeurs de S, calculer $\Delta\chi$ directement. C'est ce que nous avons fait dans le cas du PAA pour lequel $\chi_1 - \frac{\chi_2 + \chi_3}{2} = 2.42.10^{-7}$ (14). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 9 où figurent également les valeurs de $\Delta\chi$ obtenues par la mesure directe (11), ainsi que les valeurs de $\Delta\chi$ déduites de nos mesures.

u.e.m.CGS g-1	T°C	114	119	124	129	Références
	$S = 1 - \frac{3}{2}\overline{\sin^2 \theta}$	0,53	0,50	0,47	0,42	
	$\Delta\chi = 2,42\ S\ 10^{-7}$	$1,29.10^{-7}$	$1,21.10^{-7}$	$1,13.10^{-7}$	$1,03.10^{-7}$	Chandrasekhar & Madhasundana (13)
	$\Delta\chi = \frac{3}{2}(\chi_{//} - \overline{\chi})$	$1,29.10^{-7}$	$1,23.10^{-7}$	$1,17.10^{-7}$	$1,02.10^{-7}$	Gasparoux, Regaya & Prost
	$\Delta\chi$ mesuré	$1,04.10^{-7}$	$0,98.10^{-7}$	$0,93.10^{-7}$	$0,87.10^{-7}$	Gasparoux, Prost (en accord avec ceux de Zvetkov)

Tableau 9

On constate à l'examen des valeurs du tableau 9 qu'il y a un parfait accord entre les valeurs de $\Delta\chi$ calculées à partir des évaluations théoriques du paramètre d'ordre et celles déduites des mesures de $\chi_{//}$. Par contre, les valeurs obtenues par la méthode directe, qu'il s'agisse de celle de Gasparoux, Prost ou de celle de Zvetkov, sont systématiquement inférieures d'environ 20 % aux valeurs précédentes. Une explication de cette différence a déjà été fournie par H. Gasparoux et J. Prost (11).

Résultats relatifs au MBBA : p-(p' méthoxybenzylidène) butylaniline

Nous avons répété le même type de comparaison à propos de l'étude des propriétés magnétiques du MBBA dont le domaine d'existence est nettement différent de celui du PAA. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 10.

T(°C)	4...21	21,5	25,3	28,5	29,5	34,5	40,1	42	45...
$-\chi_{//}10^7$		5,75	5,79	5,82	5,82	5,84	5,90	5,92	6,55
$+\Delta\chi 10^7$		0,92	0,89	0,85	0,84	0,79	0,66	0,55	
$-\chi\ 10^7$	6,55	6,36	6,38	6,39	6,38	6,37	6,34	6,28	6,55
Nature de la phase	Solide	NEMATIQUE							Liquide isotrope

Tableau 10

L'examen de ce tableau conduit à la même conclusion que l'examen du tableau 8. Nous pouvons donc conclure à nouveau à une sous évaluation de la valeur de l'anisotropie magnétique du matériau constituant la phase nématique, lorsque cette évaluation est effectuée à partir d'une mesure directe de $\Delta\chi$.

CONCLUSION

L'étude de PAA nous a permis de confirmer certains résultats déjà connus (4) ; en outre, et contrairement à ce qui avait été trouvé précédemment (4), nos valeurs identiques des susceptibilités du solide isotrope et du liquide nous ont permis d'aller plus loin dans l'exploitation des résultats expérimentaux, en rendant en particulier possible une évaluation du paramètre d'ordre de la phase nématique.

Une détermination des propriétés magnétiques du MBBA et du produit Merck est donnée ici pour la première fois ; l'étude du monocristal permettra de déterminer le paramètre d'ordre de la phase nématique de ces deux produits.

QUATRIEME PARTIE

MISE EN EVIDENCE DE LA TRANSITION

STRUCTURE CHOLESTERIQUE → STRUCTURE NEMATIQUE

A. Description du phénomène, méthode d'observation

Rappelons brièvement la structure d'une mésophase cholestérique.

Dans une telle phase, les molécules sont disposées dans des plans parallèles entre eux, dans chaque plan, les molécules sont parallèles à une direction donnée qui varie d'un plan à un autre. Il en résulte une structure périodique hélicoïdale.

Soit maintenant un corps cholestérique soumis à un champ magnétique H normal à l'axe de la spirale. Les molécules vont tendre à s'orienter suivant la direction du champ si leur anisotropie magnétique est positive ; lorsque celui-ci atteint une valeur critique H_c, les molécules deviennent parallèles entre elles dans tout le volume et on aboutit à une configuration nématique (fig. 13).

De telles transitions ont été observées effectivement dans des matériaux à pas d'hélice grand ($P_o \sim 10$ mμ). Décelé en 1967 (15), par résonance magnétique nucléaire, ce phénomène a été interprété indépendamment par De Gennes et B. Meyer à partir de la théorie du continuum (7)(16). La vérification expérimentale quantitative de la théorie de De Gennes a été réalisée jusqu'à maintenant essentiellement par voie optique (17)(18).

Il nous a semblé intéressant de confirmer ces études par la mesure de la modification d'une propriété magnétique, en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué.

Notre travail a pour objet de mettre en évidence cette modification de structure à partir de l'évaluation de la susceptibilité magnétique des composés étudiés.

Afin de connaître avec la meilleure précision possible la valeur du champ magnétique auquel est soumis le matériau étudié, il était nécessaire de déterminer la carte de répartition du champ magnétique dans l'entrefer et de préciser avec soin le conditionnement du produit au moment de la mesure (dimension et volume de la coupelle).

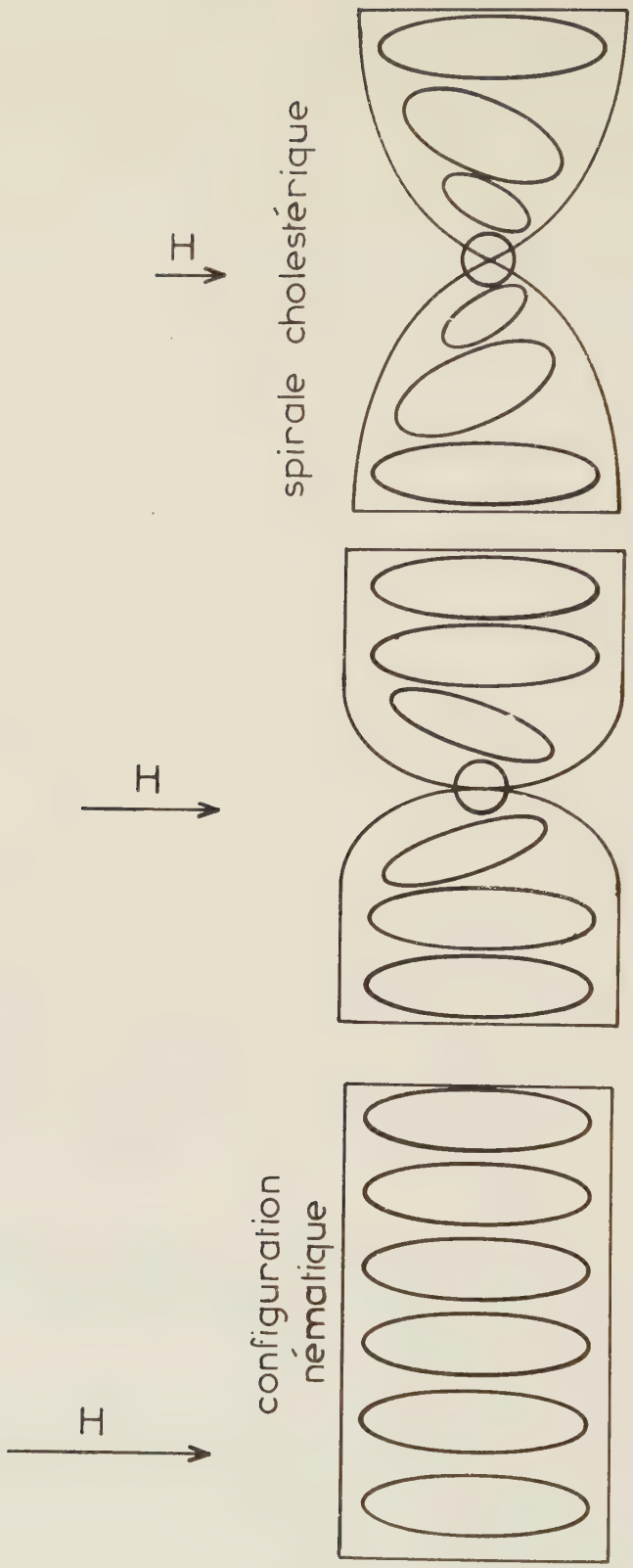


Fig. 13 - Déroulement d'une spirale cholestérique par un champ magnétique.

B. Etude de la transition structure cholestérique - structure nématique

a) Prospection du champ magnétique

Nous avons étudié à l'aide d'une sonde à effet Hall la variation de l'induction magnétique en fonction de la distance d à l'axe des pièces polaires.

Cette étude a été faite pour différentes intensités (fig. 14 et 15), allant de 0,1 à 1,4 Ampère. Nous avons proté sur la fig. 16 la variation de l'induction magnétique en fonction de l'intensité du courant et pour différentes valeurs de d . Toutes ces courbes seront utilisées par la suite pour la détermination du champ critique correspondant à la transition cholestérique → nématique.

b) Conditionnement des échantillons

Nous avons utilisé une coupelle cylindrique en pyrex de très faibles dimensions (ϕ = 4 mm, h = 4 mm).

Nous étions amenés à utiliser de très petites coupelles afin que le haut et le bas de l'échantillon soient soumis à des champs magnétiques relativement voisins.

Afin d'avoir le meilleur compromis possible entre la nécessité d'avoir une force magnétique suffisante (valeur suffisante de $B \frac{\partial B}{\partial x}$) et le souci d'éviter que la valeur du champ magnétique ne varie trop rapidement au sein de l'échantillon (ceci affecterait la précision de l'évaluation de H_c), nous avons placé le centre de la coupelle à 5 mm au-dessus de l'axe des pièces polaires. Dans ces conditions, l'écart maximum entre la valeur du champ magnétique au centre de la coupelle et à l'une de ses extrêmités n'excède jamais 300 Gauss (si I = 1,4 A) et peut être inférieur à 100 Gauss (si I = 0,4 A).

c) Résultats obtenus

Nous avons étudié quatre échantillons différents caractérisés de la façon suivante : chaque échantillon est constitué d'un mélange de MBBA (Nématique) et de carbonate 2-(2-Ethoxy éthoxy) éthyl de cholestérol (Cholestérique) de formule :

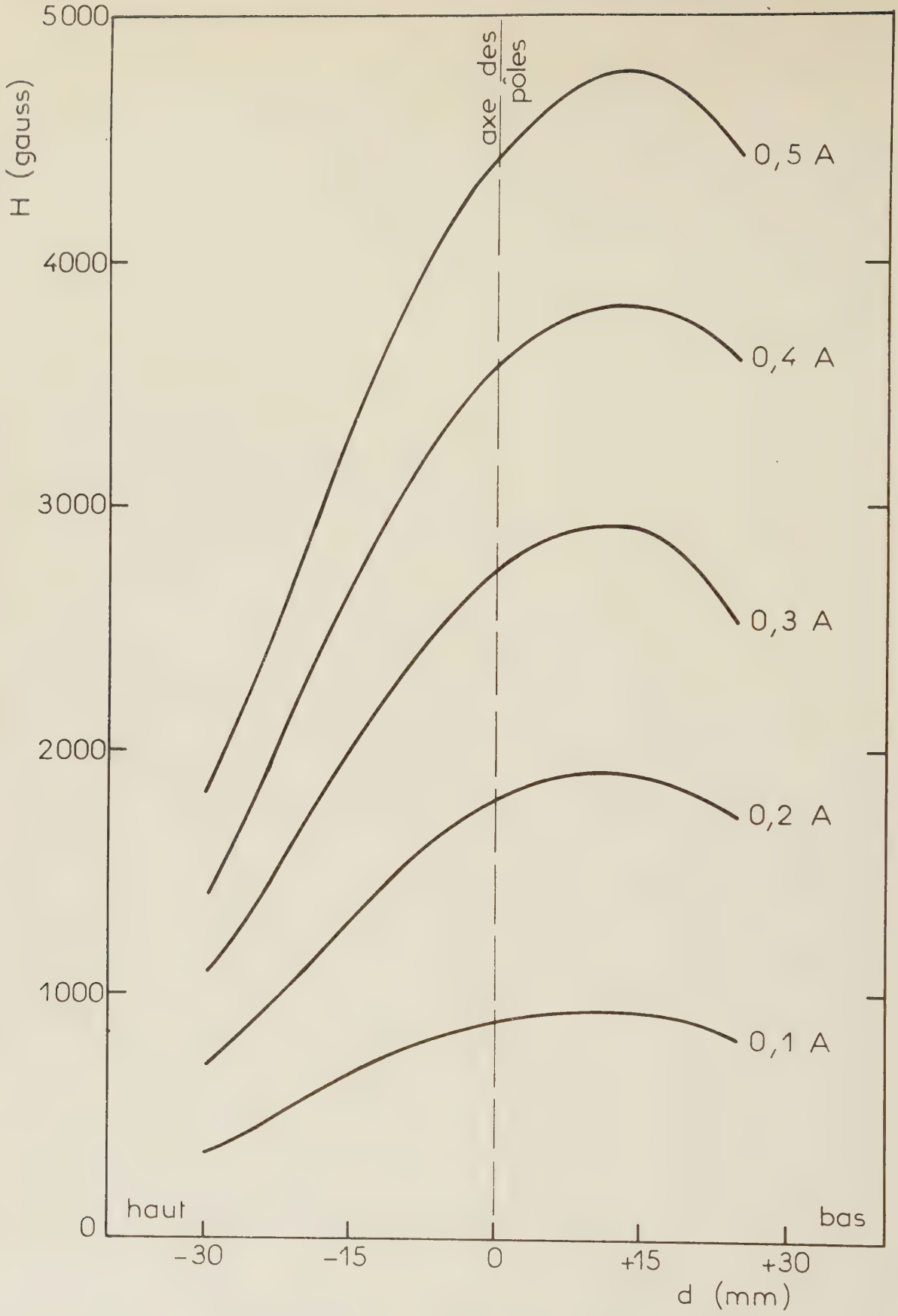


Fig. 14 - Etude du champ magnétique en fonction de la distance à l'axe polaire pour différentes valeurs de l'intensité du courant.

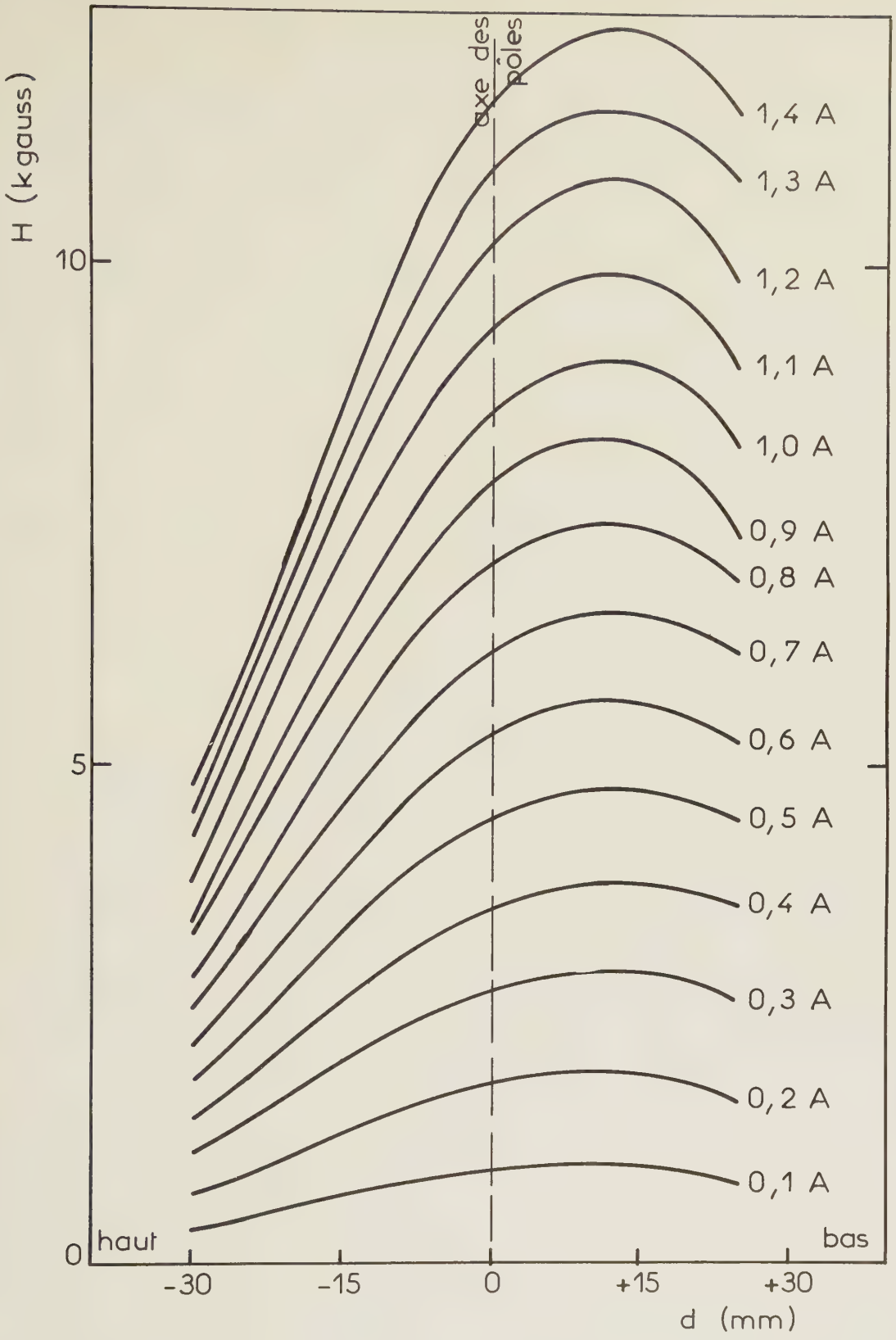


Fig. 15 - Etude du champ magnétique en fonction de la distance à l'axe polaire pour différentes valeurs de l'intensité du courant.

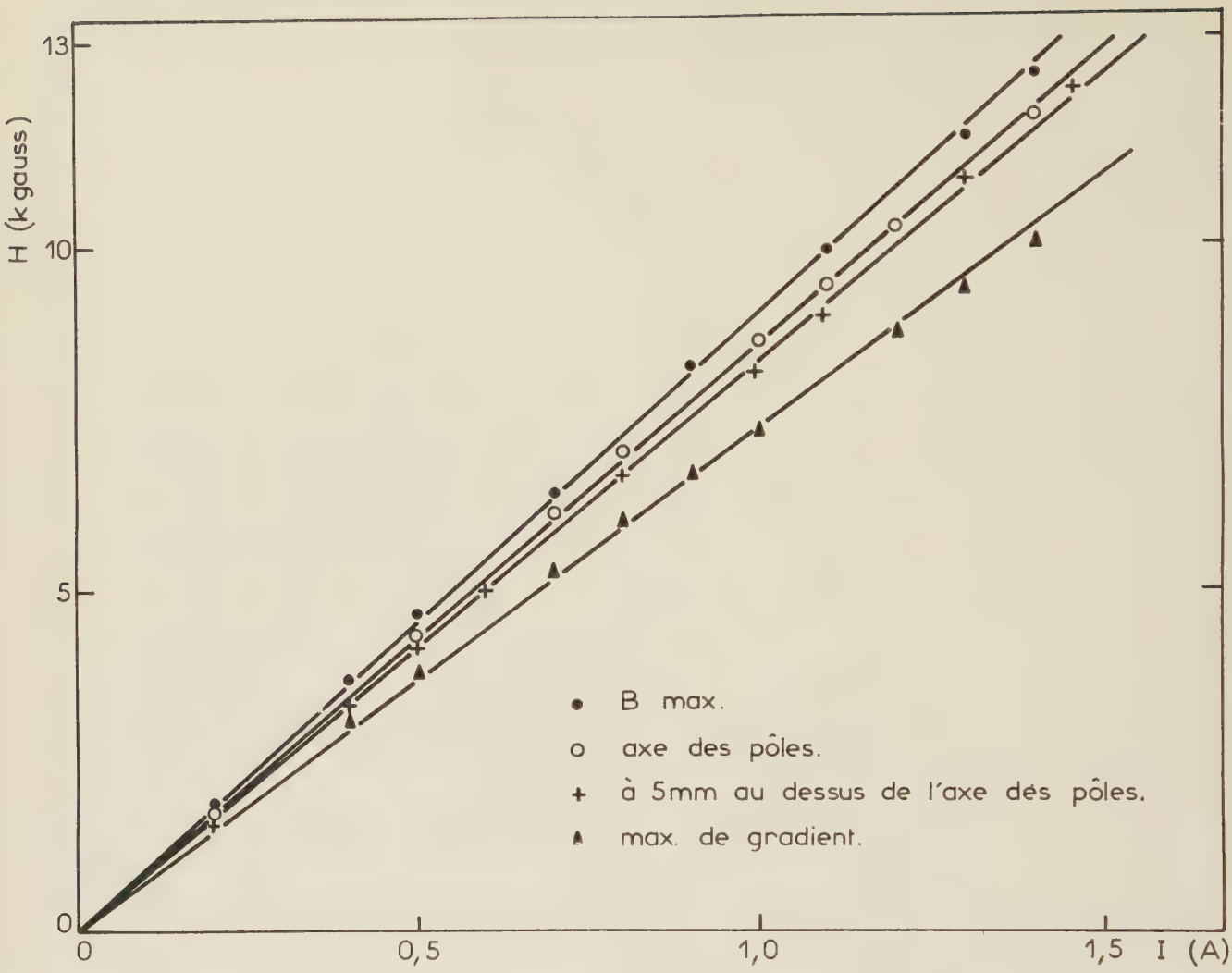


Fig. 16 - Variation de l'induction magnétique en fonction de l'intensité du courant pour différentes positions par rapport à l'axe des poles.

$C_{27}H_{45}$ O COO CH_2 CH_2 O CH_2O CH_2 CH_2

et de masse moléculaire 546,83.

Des travaux antérieurs (19) ont montré que le mélange homogène ainsi obtenu était de structure cholestérique. Pour réaliser commodément un mélange homogène, il est commode de passer par l'intermédiaire de la phase liquide en portant les produits à 50°C environ afin de faciliter la formation au refroidissement d'une structure cholestérique qui reste parfaitement stable lorsque la température du matériau est à nouveau la température ambiante.

Nous pouvons suivre sur les figures 17, 18, 19, 20 la variation des valeurs de la susceptibilité magnétique χ en fonction de l'intensité du champ magnétique pour des échantillons correspondant à diverses concentrations du produit cholestérique de départ (C_1 = 0,47 %, C_2 = 0,76 %, C_3 = 0,86 %, et C_4 = 1 %).

Les transitions correspondantes se font respectivement pour des champs (en Gauss) :

$H_1 = 6650 \pm 50$; $H_2 = 8850 \pm 100$; $H_3 = 10700 \pm 100$; $H_4 = 12700 \pm 150$

Nous portons dans les tableaux 11, 12, 13, 14 les résultats relatifs aux échantillons étudiés.

$H_{(Gauss)}$	$-\chi \times 10^7$ uemCGSg^{-1}	$H_{(Gauss)}$	$-\chi \times 10^7$ uemCGSg^{-1}
8850	5,70	5000	6,15
8000	5,70	4250	6,18
7300	5,70	3350	6,21
6650	5,75	2650	6,22
5750	6,08	1700	6,23

Tableau 11

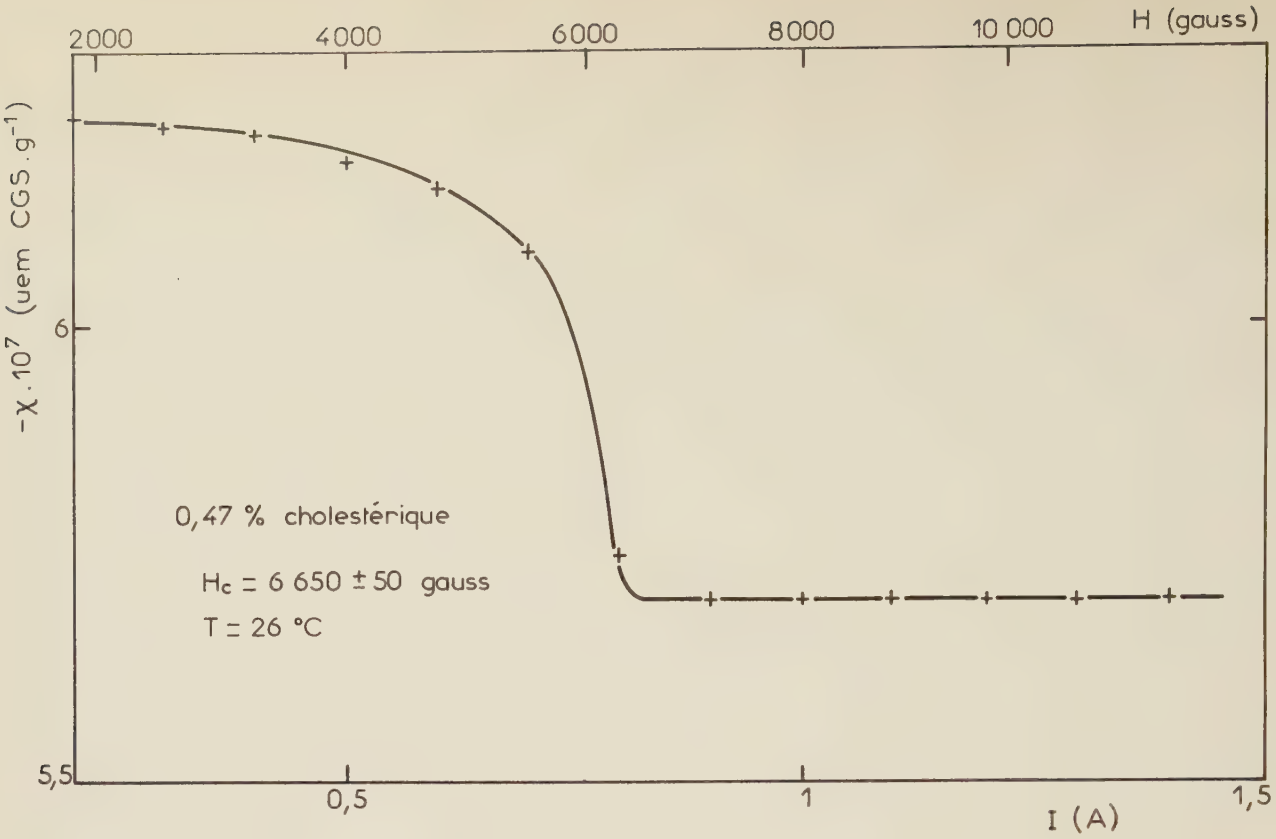


Fig. 17 - Variation de la susceptibilité magnétique χ en fonction du champ H, pour C = 0,47.

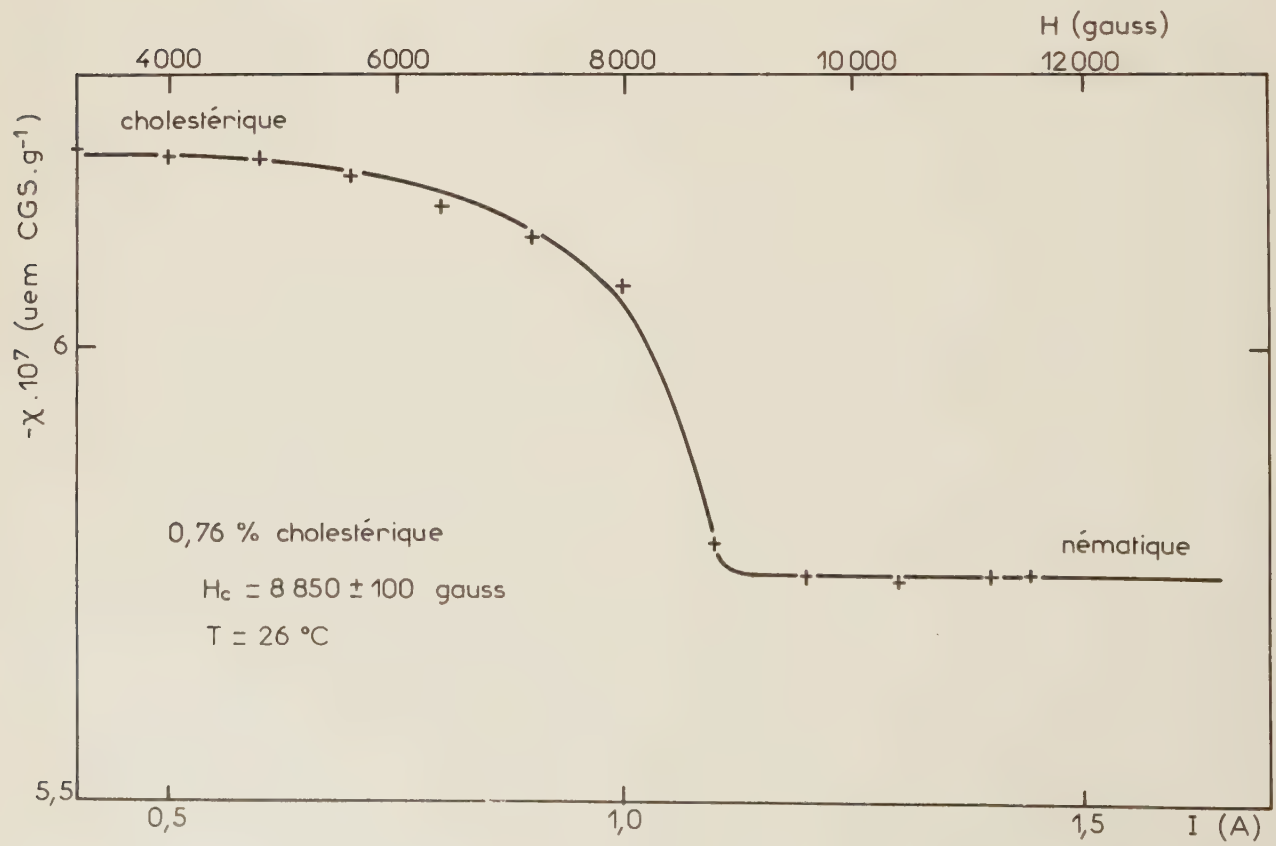


Fig. 18 - Variation de la susceptibilité magnétique χ en fonction du champ H, pour C = 0,76.

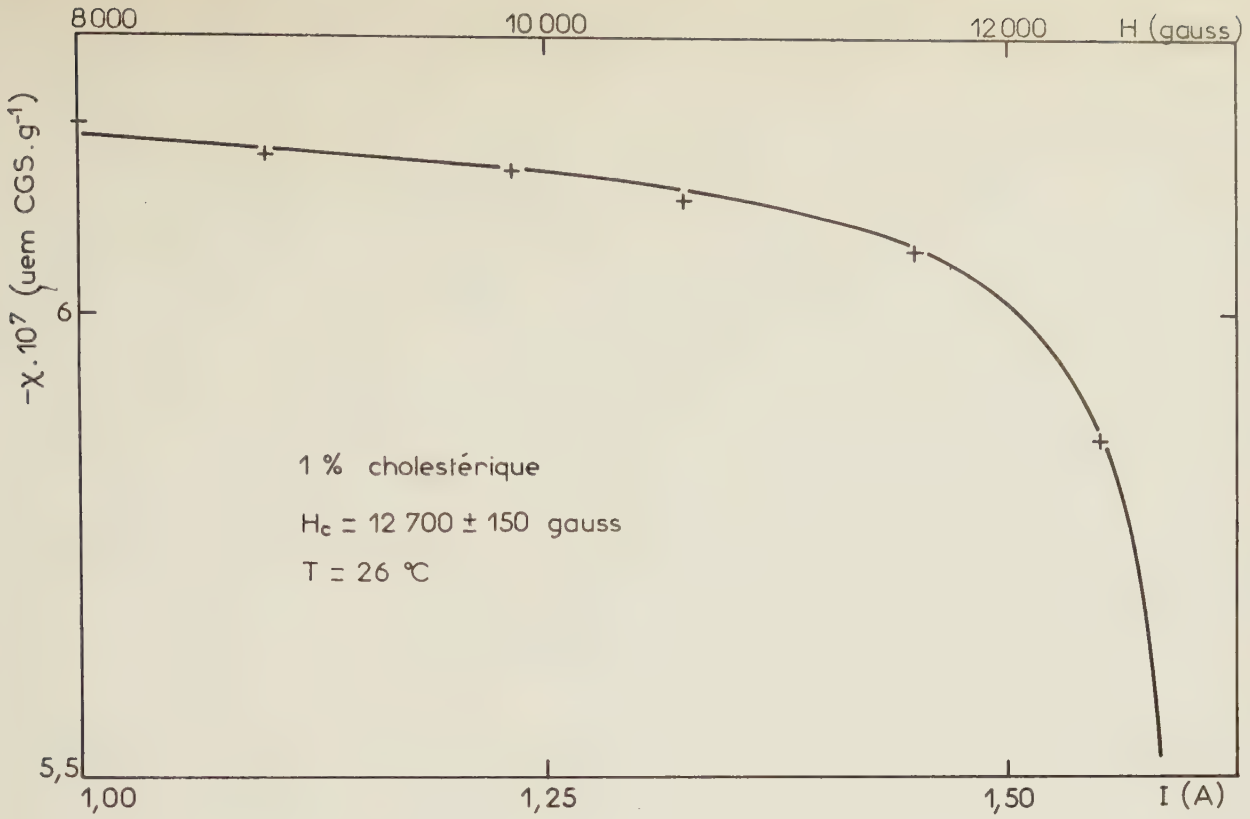


Fig. 19 - Variation de la susceptibilité magnétique χ en fonction du champ H, pour C = 0,86.

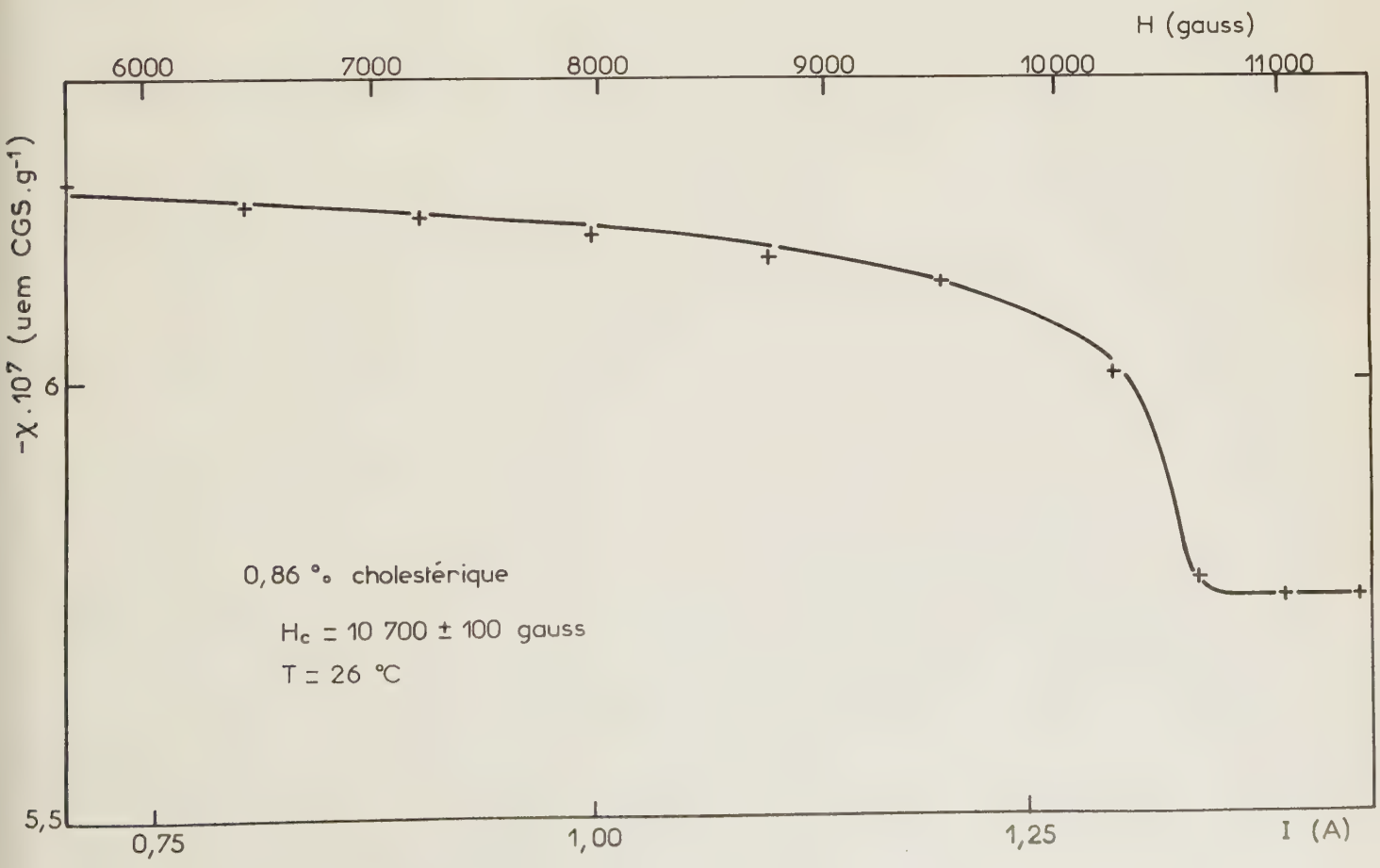


Fig. 20 - Variation de la susceptibilité magnétique χ en fonction du champ H, pour C = 1.

$H_{(Gauss)}$	$-\chi \times 10^{7}$ uemCGSg^{-1}	$H_{(Gauss)}$	$-\chi \times 10^{7}$ uemCGSg^{-1}
10300	5,75	6650	6,15
9600	5,75	5750	6,19
8850	5,78	5000	6,20
8000	6,07	4250	6,21
7300	6,12	3350	6,22

Tableau 12

$H_{(Gauss)}$	$-\chi \times 10^{7}$ uemCGSg^{-1}	$H_{(Gauss)}$	$-\chi \times 10^{7}$ uemCGSg^{-1}
11500	5,75	8850	6,14
10850	5,75	8000	6,17
10700	5,77	7300	6,19
10300	6,10	6650	6,20
9600	6,11	5700	6,23

Tableau 13

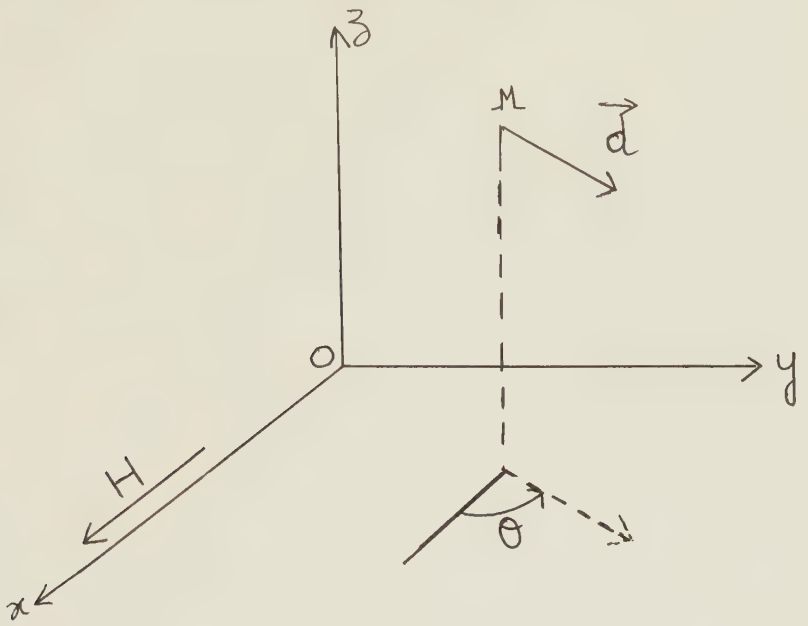
$H_{(Gauss)}$	$\chi \times 10^{7}$ uem CGS g^{-1}
8000	6,21
8800	6,18
9750	6,16
10600	6,12
11600	6,07
12400	5,84

Tableau 14

C. Comparaison avec la prévision théorique de De Gennes

1) Théorie de la transition

a) Rappel de la théorie de De Gennes



A chaque point matériel M(x, y, z), est associé un vecteur directeur $\vec{d}$ représentant la direction de l'axe optique de la phase mésomorphe, localement uniaxe. En admettant, pour le vecteur directeur une expression de l'énergie élastique de type Hooke, et en tenant compte des conditions de symétrie on arrive à l'expression suivante de l'énergie libre par unité de volume d'un cristal cholestérique (20, 21).

$$F = \frac{1}{2}\left[K_{11}(\operatorname{div}\vec{n})^2 + K_{22}\,(\vec{n}.\,\vec{\operatorname{rot}}\,n + q_o)^2 + K_{33}\,|(\vec{n}.\,\vec{\nabla})\,\vec{n}|\right]^2 - \frac{1}{2}\vec{H}.\,\tilde{\chi}\,.\vec{H}$$

K_{11}, K_{22}, K_{33} sont respectivement les constantes élastiques, de déformation en gerbe, de torsion, et de flexion. q_o est le vecteur d'onde de l'hélice, c'est-à-dire que si p_o est la période en champ nul :

$$p_o = \frac{\pi}{q_o} \quad *$$

*La relation est bien $p_o = \frac{\pi}{q_o}$ et non $p_o = \frac{2\pi}{q_o}$, car les orientations $-\vec{d}$ et $+\vec{d}$ sont physiquement identiques (pas d'effet ferro-électrique spontané dans les cristaux liquides).

$\tilde{\chi}$ est le tenseur des susceptibilités magnétiques, en notation indicielle :

$$\vec{H} \cdot \tilde{\chi} \cdot \vec{H} \longleftrightarrow H_i \ \chi_{ij} \ H_j \quad \text{(sommation sur les indices répétés)}$$

Si on choisit les axes de telle sorte que Oz coïncide avec l'axe de l'hélice, l'énergie libre par unité de surface devient :

$$F = \frac{1}{2} \int dz \left(K_{22} \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right) - q_o \right)^2 - \Delta\chi \ H^2 \cos^2 \theta \ ) + cte$$

La structure correspondant à l'équilibre est celle qui minimise l'énergie libre, soit en utilisant l'équation d'Euler et en prenant directement une intégrale première de l'équation différentielle obtenue :

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2 \frac{K_{22}}{\Delta\chi} \cdot \frac{1}{H_2} + \cos^2 \theta = \frac{1}{k^2}$$

où k est une constante.

D'où, recalculant F par rapport à k, et minimisant une nouvelle fois, on obtient une solution périodique de période p, telle que :

$$p = p_o \left(\frac{2}{\pi} \right)^2 K(k) \, E(k) \qquad (1)$$

$K(k) = F(k, \frac{\pi}{2})$ intégrale elliptique de première espèce.

$E(k) = E(k, \frac{\pi}{2})$ intégrale elliptique de seconde espèce.

La constante k est déterminée par la condition de minimisation de F :

$$\frac{H}{q_o} \sqrt{\frac{\Delta\chi}{K_{22}}} = \frac{\pi}{2} \frac{k}{E(k)} \qquad (2)$$

Pour k = 1, l'intégrale elliptique de première espèce diverge, le pas de l'hélice tend vers l'infini, le composé est alors "nématique". Ceci se produit pour une valeur du champ donnée par (2) :

$$H_c = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{K_{22}}{\Delta\chi}} \ q_o = \frac{\pi^2}{2} \sqrt{\frac{K_{22}}{\Delta\chi}} \cdot \frac{1}{p_o}$$

La détermination du champ critique permet donc de déterminer le rapport $\frac{K_{22}}{\Delta\chi}$, si l'on connaît le pas initial de la structure.

b) Variation de la susceptibilité mesurée en fonction du champ magnétique appliqué

Remarquons que le calcul suivant s'applique à tout tenseur de rang deux.

Le tenseur des susceptibilités magnétiques a pour forme, compte tenu du choix du référentiel :

$$\chi(z) = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_{//} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\perp} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Soit :

$$\chi(z) = \begin{pmatrix} \chi_{//}\cos^2\theta + \chi_{\perp}\sin^2\theta & \frac{\chi_{\perp} - \chi_{//}}{2}\sin 2\theta & 0 \\ \frac{\chi_{\perp} - \chi_{//}}{2}\sin 2\theta & \chi_{//}\sin^2\theta + \chi_{\perp}\cos^2\theta & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\perp} \end{pmatrix}$$

La valeur de la susceptibilité mesurée est :

$$\chi = \frac{1}{V}\int_V \chi_{xx}\, dv$$

Compte tenu de l'homogénéité de la structure dans le plan xy, et pour des pas petits devant les dimensions de la cellule :

$$\chi = \frac{1}{p}\int_o^p (\chi_{//}\cos^2\theta + \chi_{\perp}\sin^2\theta)\, dz$$

Posant $\psi = (\pi/2) - \theta$, on obtient :

$$\chi = \frac{1}{p}\int_o^{\pi} (\chi_{//} + \cos^2\psi\ (\chi_{\perp} - \chi_{//}))\left(\frac{\partial z}{\partial \psi}\right) d\psi$$

or,

$$\frac{\partial z}{\partial \psi} = \frac{1}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)} = \frac{K_{22}}{\Delta\chi}\ \frac{k}{H}\ \frac{1}{\sqrt{1-k^2\sin^2\psi}}$$

D'où :

$$\chi = \chi_{//} + (\chi_{\perp} - \chi_{//}) \frac{2 \frac{K_{22}}{\Delta\chi} \frac{k}{H}}{p} \int_0^{\pi/2} \frac{\cos^2 \Psi \, d\Psi}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \Psi}}$$

L'intégrale contenue dans le second membre peut s'exprimer en fonction des intégrales elliptiques précédemment définies* :

$$\chi = \chi_{//} + (\chi_{\perp} - \chi_{//}) \frac{2k \frac{K_{22}}{\Delta\chi}}{H \; p} \left(K(k) - \frac{K(k) - E(k)}{k^2} \right)$$

Soit encore compte tenu de l'équation (1) :

$$\chi = \chi_{//} + (\chi_{\perp} - \chi_{//}) \frac{\pi^2}{2} \frac{\frac{K_{22}}{\Delta\chi}}{k \, H \, p_o} \left(\frac{k^2 - 1}{E(k)} + \frac{1}{K(k)} \right)$$

Posant $h = \frac{H}{H_c} \cdot \pi/2$, on obtient :

$$\boxed{\chi = \chi_{//} + (\chi_{\perp} - \chi_{//}) \frac{\pi}{2kh} \left(\frac{k^2 - 1}{E(k)} + \frac{1}{K(k)} \right) = \chi_{//} + (\chi_{\perp} - \chi_{//}) A} \quad (3)$$

Pour h faible ($k << 1$), nous pouvons faire un développement limité.

$$(1 - k^2 \sin^2 \psi)^{1/2} = 1 - \frac{k^2}{2} \sin^2 \psi - \frac{1}{8} k^4 \sin^4 \psi + O(k^6)$$

$$(1 - k^2 \sin^2 \psi)^{-1/2} = 1 + \frac{k^2}{2} \sin^2 \psi + \frac{3}{8} k^4 \sin^4 \psi + O(k^6)$$

Ce qui donne pour E(k) et K(k) :

$$E(k) = \frac{\pi}{2} \left[1 - \frac{k^2}{4} - \frac{3}{64} k^4 + O(k^6) \right] \qquad \text{cf } \overline{\sin^4 \psi} = \frac{3}{8}$$

---

* $E(k) = \int_0^{\pi/2} \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \psi} \; d\psi$

$K(k) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\psi}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \psi}}$

$$K(k) = \frac{\pi}{2}\left[1 + \frac{k^2}{4} + \frac{9}{64}\,k^4 + O(k^6)\right]$$

$$\frac{1}{E(k)} = \frac{2}{\pi}\left[1 + \frac{k^2}{4} - \frac{7}{64}\,k^4 + O(k^6)\right]$$

$$\frac{1}{K(k)} = \frac{2}{\pi}\left[1 - \frac{k^2}{4} - \frac{5}{64}\,k^4 + O(k^6)\right]$$

$$\frac{k^2 - 1}{E(k)} = -\frac{2}{\pi}\left[(1 - \frac{3\,k^2}{4} - \frac{23}{64}\,k^4 + O(k^6)\right]$$

D'où :

$$\frac{k^2 - 1}{E(k)} + \frac{1}{K(k)} = \frac{2}{\pi}\left[\frac{k^2}{2} + \frac{9}{32}\,k^4 + O(k^6)\right]$$

Et à l'ordre 2 :

$$\frac{k^2-1}{E(k)} + \frac{1}{K(k)} = \frac{2}{\pi}\left(\frac{k^2}{2}\right)$$

et $h = k + O(k^2)$

D'où :

$$\chi = \frac{\chi_{//} + \chi_{\perp}}{2} + O'(k^2)$$

$O(k^2)$ et $O'(k^2)$ représentent des infiniments petits de k.

. <u>A la transition</u> $h = \pi/2$ $k = 1$

D'où : $\chi = \chi_{//}$

Le résultat est donc celui obtenu avec un nématique classique. Pour des champs intermédiaires, on détermine k par l'équation (2) (fig. 21) et le reporte dans l'équation* (3) (fig. 22). On obtient alors une courbe que l'on peut exprimer en unités réduites et qui peut être confrontée avec l'expérience.

---

* (2) peut s'écrire encore : $h = \frac{\pi}{2}\,\frac{k}{E(k)}$, et la courbe peut donc se calculer entièrement en coordonnées réduites.

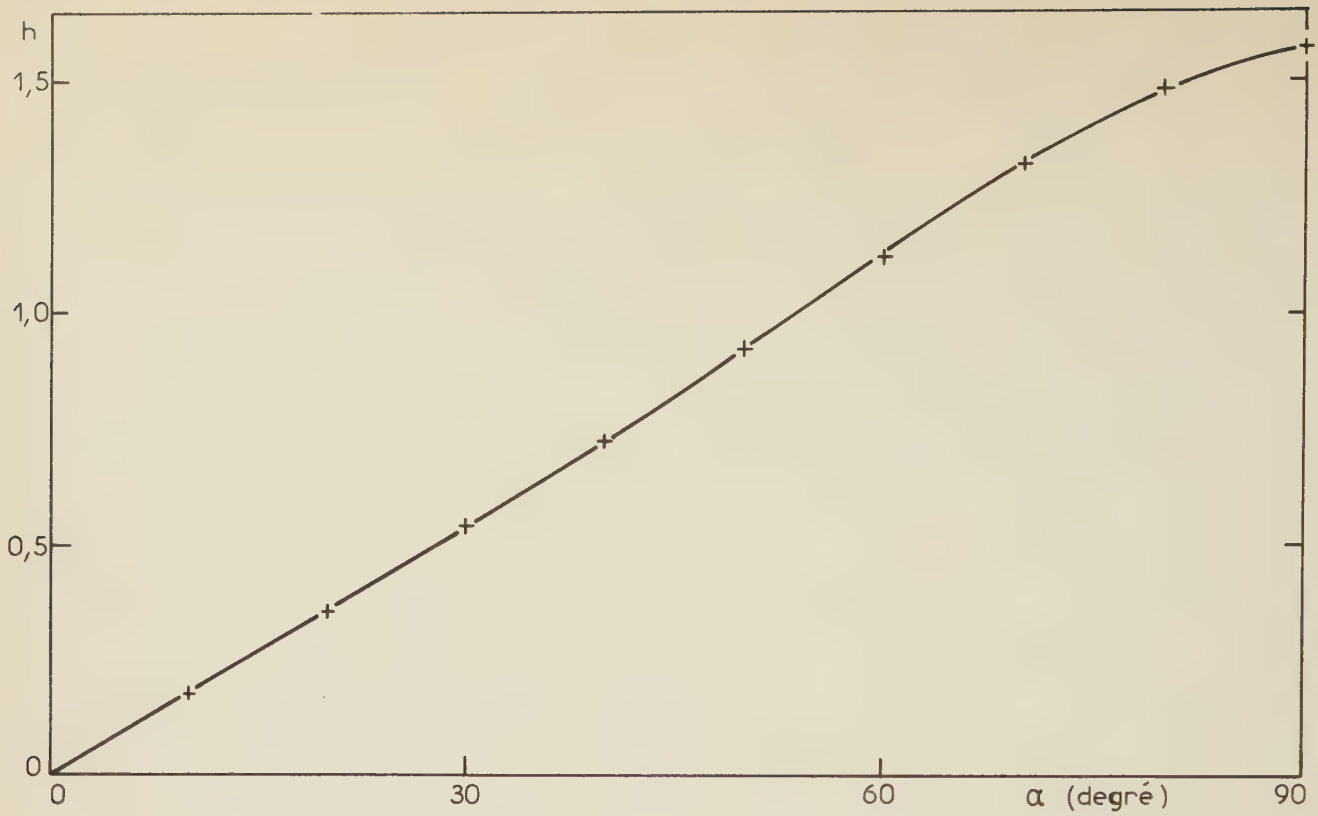


Fig. 21 - Variation de h en fonction de α .

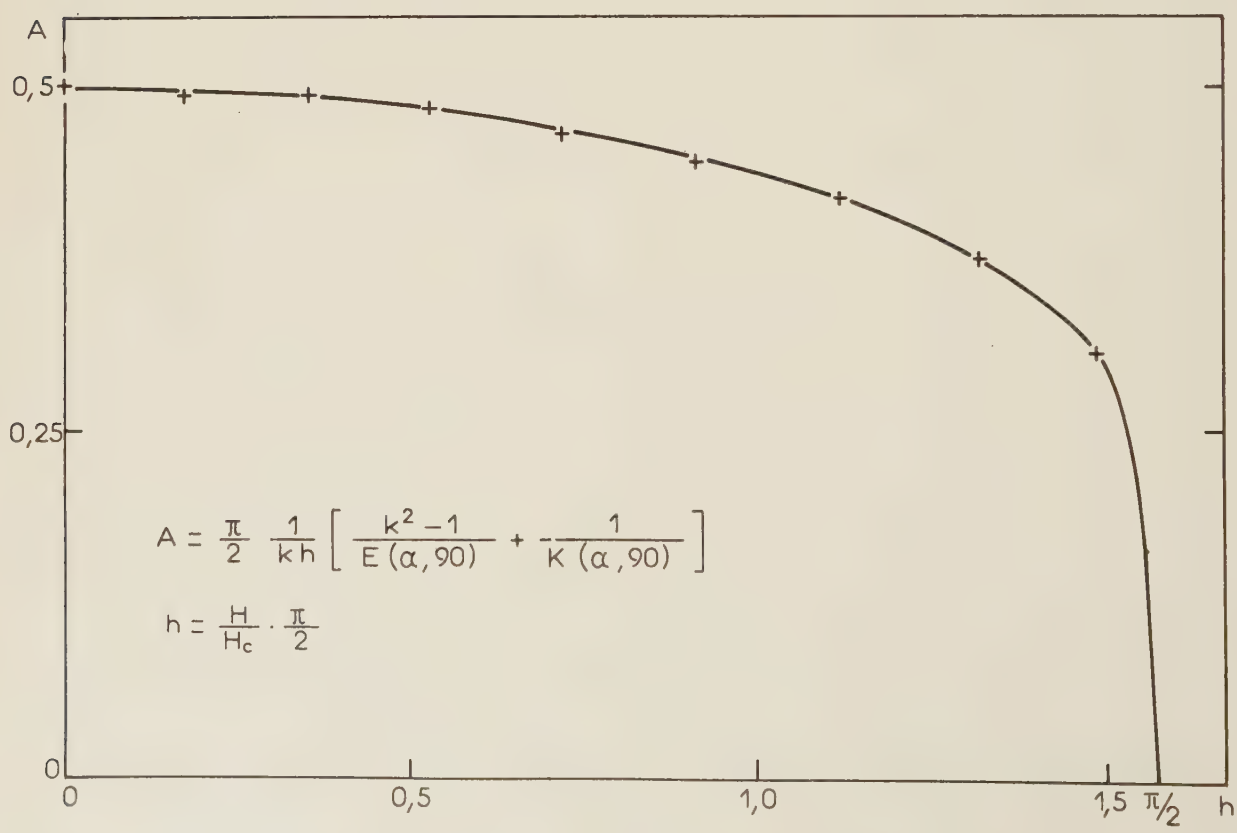


Fig. 22 - Variation de A en fonction de h.

α (°)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$E(\alpha, 90)$	1,5708	1,5589	1,5238	1,4675	1,3931	1,3055	1,2111	1,1184	1,0401	1,000
k	0	0,1736	0,3420	0,500	0,6427	0,7660	0,8660	0,9396	0,9848	1
h	0	0,1749	0,3525	0,5362	0,7246	0,9216	1,1232	1,3196	1,4873	$\pi/2$
$K(\alpha, 90)$	1,5708	1,5828	1,6200	1,6858	1,7868	1,9356	2,1565	2,5046	3,1534	∞
$1/K$	0,6366	0,6317	0,6172	0,5932	0,5596	0,5166	0,4637	0,3992	0,3171	0
$k^2 - 1$	- 1	0,9698	0,8831	-0,7500	0,5870	0,4133	0,2501	0,1172	0,03017	0
$\frac{k^2 - 1}{E(\alpha, 90)}$	-0,6366	-0,6221	-0,5795	-0,5110	-0,42136	0,31658	-0,2065	0,1048	0,0290	0
$\frac{k^2 - 1}{E(\alpha, 90)} + \frac{1}{K(\alpha, 90)}$	0	0,0096	0,0377	0,0822	0,1383	0,2001	0,2572	0,2944	0,2881	0
kh	0	0,0303	0,1205	0,2676	0,4657	0,70598	0,9727	1,2399	1,4647	$\pi/2$
$\frac{1}{kh}\left(\frac{k^2 - 1}{E(\alpha, 90)} + \frac{1}{K(\alpha, 90)}\right)$		0,34156	0,31328	0,30718	0,29694	0,28343	0,23131	0,2374	0,19666	0
A	0,5	0,4967	0,4921	0,4825	0,4643	0,4452	0,4153	3729	30812	0

Tableau 15

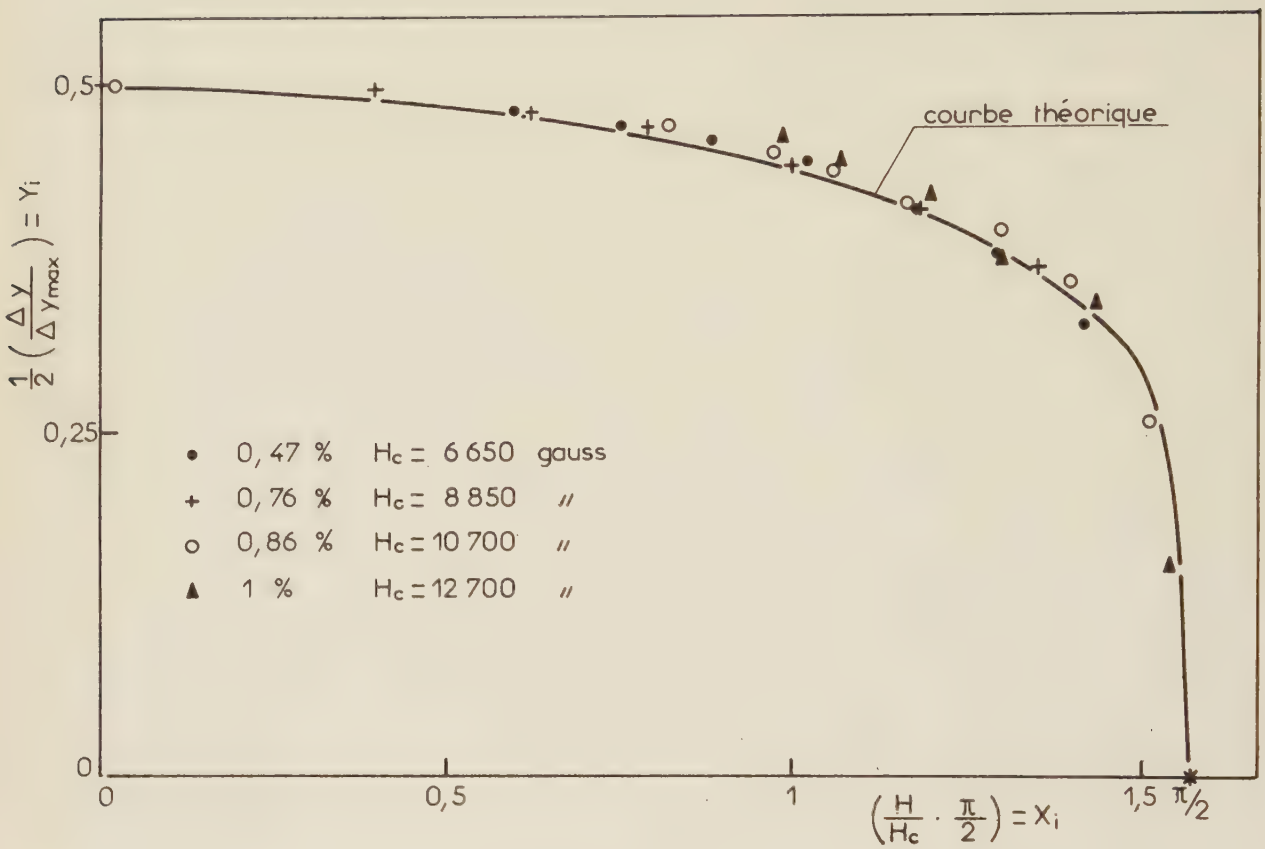


Fig. 23 - Variation réduite permettant de comparer les résultats expérimentaux à la théorie de De Gennes.

Nous avons porté dans le tableau 15 les valeurs théoriques de k et de A.*

2) Comparaison de nos résultats avec la théorie

a) Variation de la susceptibilité magnétique en fonction du champ

A partir des valeurs des susceptibilités magnétiques obtenues et des intensités des champs magnétiques de transition, nous avons calculé les valeurs de :

$$X_i = \left(\frac{\pi}{2} \frac{H_i}{H_c}\right) = h_i \qquad \text{et} \qquad Y_i = \frac{1}{2} \frac{\chi_i - \chi_{Nem}}{\chi_{max} - \chi_{Nem}} = A$$

pour chaque point i de chaque courbe.

χ_i : susceptibilité magnétique du point i étudié.

χ_{Nem} : susceptibilité magnétique du mélange nématique (après transition).

χ_{max} : susceptibilité magnétique du mélange cholestérique.

H_i : champ magnétique correspondant au point i étudié.

H_c : champ magnétique critique de transition pour l'échantillon étudié.

$$A = \frac{\pi}{2kh} \left(\frac{k^2-1}{E(k)} + \frac{1}{K(k)} \right)$$

Les résultats relatifs aux échantillons étudiés figurent dans les tableaux 16, 17, 18, 19.

Nous avons porté les valeurs X_i en abscisses et Y_i en ordonnées et ceci pour les quatre échantillons (fig. 23); nous remarquons que ces différents points se placent bien sur la courbe théorique obtenue d'après les calculs précédents.

On peut donc dire que l'étude des propriétés magnétiques est un moyen commode d'analyser les transitions cholestérique → nématique. La détermination des champs critiques correspondants peut en outre être évaluée avec une assez bonne précision pour le procédé que nous venons de décrire ici.

---

*Tous les calculs ont été effectués à l'aide des Tables Jahnke-Emde - Tables of Functions - Dover Publications - New York.

$H_{(Gauss)}$	$I_{(A)}$	Δy	Y_i	$\frac{\pi}{2} \cdot \frac{H}{H_c} = X_i$
1700	0,2	0,53	0,49	0,40
2650	0,3	0,52	0,48	0,626
3350	0,4	0,51	0,47	0,79
4250	0,5	0,48	0,44	1,004
5000	0,6	0,45	0,41	1,18
5750	0,7	0,38	0,36	1,36
6650	0,8	0	0	$\pi/2$

0,47% cholestérique
$H_c = 6650 \pm 50$ Gauss

Tableau 16

$H_{(Gauss)}$	$I_{(A)}$	Δy	Y_i	$\frac{\pi}{2} \cdot \frac{H}{H_c} = X_i$
3350	0,4	0,47	0,48	0,59
4250	0,5	0,46	0,47	0,75
5000	0,6	0,45	0,46	0,88
5750	0,7	0,44	0,45	1,02
6650	0,8	0,40	0,41	1,18
7300	0,9	0,37	0,375	1,29
8000	1	0,32	0,32	1,42
8850	1,1	0	0	$\pi/2$

0,76% cholestérique
$H_c = 8850 \pm 100$ Gauss

Tableau 17

$H_{(Gauss)}$	$I_{(A)}$	Δy	Y_i	$\frac{\pi}{2} \cdot \frac{H}{H_c} = X_i$
5700	0,7	0,47	0,47	0,835
6650	0,8	0,45	0,45	0,97
7300	0,9	0,43	0,44	1,06
8000	1	0,41	0,42	1,17
8850	1,1	0,39	0,39	1,30
9600	1,2	0,35	0,357	1,41
10300	1,3	0,26	0,26	1,51
10700	1,35	0	0	$\pi/2$

0,86 % cholestérique

$H_c = 10\ 700 \pm 100$ Gauss

Tableau 18

$H_{(Gauss)}$	$I_{(A)}$	Δy	Y_i	$\frac{\pi}{2} \cdot \frac{H}{H_c} = X_i$
8000	1	0,51	0,47	0,99
8800	1,09	0,48	0,44	1,08
9750	1,22	0,46	0,42	1,20
10600	1,32	0,42	0,38	1,31
11600	1,42	0,37	0,34	1,43
12400	1,45	0,14	0,15	1,53

1 % cholestérique

$H_c = 12\ 700 \pm 150$ Gauss

Tableau 19

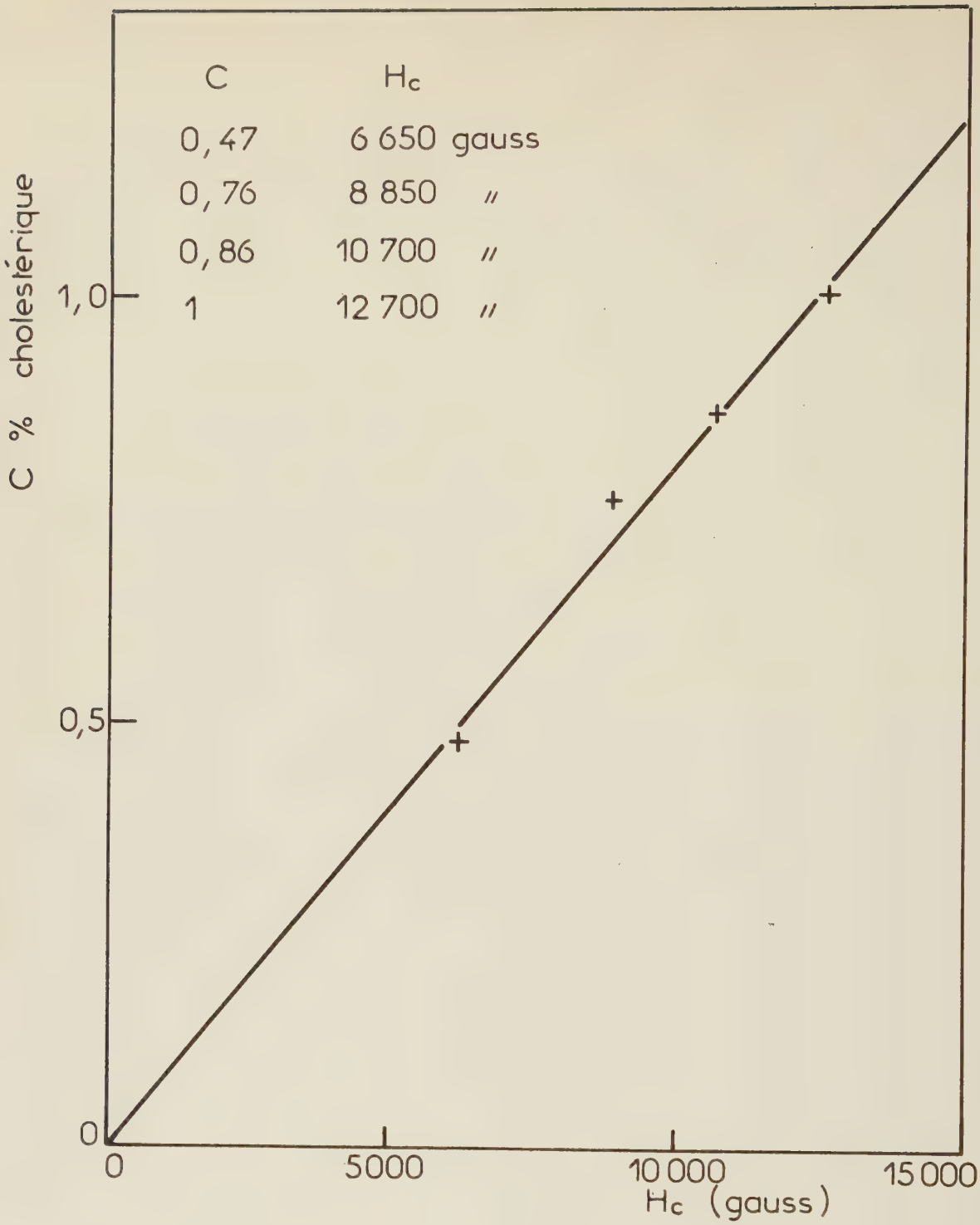


Fig. 24 - Variation du champ critique en fonction de la concentration.

b) Vérification de la validité de la détermination de H_c

Application à la mesure de K_{22}

Des travaux antérieurs (17, 22) ont montré que la période d'un cholestérique p_o était proportionnel à la concentration c en produit dopant lorsque $c < 0,1$.

$$\frac{1}{p_o}^{*} = \alpha c + \varepsilon c^2 \qquad (4)$$

si $c = 0$ $\quad \frac{1}{p_o} = 0$: nématique pur.

Nous avons vu d'autre part que la variation du champ critique avec cette période obéissait à la loi :

$$H_c = \frac{\pi^2}{2} \sqrt{\frac{K_{22}}{\Delta\chi}} \frac{1}{p_o}$$

Soit encore :

$$H_c = \frac{\pi^2}{2} \sqrt{\frac{K_{22}}{\Delta\chi}} \alpha c$$

Nous avons porté sur la figure 24 les valeurs des champs critiques que nous avons obtenues en fonction des concentrations correspondantes c_i. On peut constater que la variation linéaire de H_c en fonction de c est bien vérifiée. Ceci confirme les résultats déjà obtenus par voie optique (17) et constitue a fortiori une bonne confirmation de la validité de la méthode d'évaluation de H_c proposée ici.

Afin de compléter l'analyse critique de notre méthode, nous avons déterminé p_o indépendemment pour chaque concentration afin de tracer directement la courbe $H_c = f(\frac{1}{p_o})$. La droite obtenue (fig. 25) confirme la bonne cohérence de l'ensemble des résultats.

La pente de cette droite est égale à $\frac{\pi^2}{2} \sqrt{\frac{K_{22}}{\Delta\chi}}$. Il est donc possible connaissant $\Delta\chi$ que nous avons mesuré précédemment, d'évaluer la constante de torsion K_{22} par un moyen différent de ceux utilisés jusqu'à présent.

---

*En tenant compte des interactions dipole dipole, dipole quadrupole, Goossens montre qu'un cholestérique en faible proportion dans un nématique induit une phase cholestérique et qu'une relation du type (4) est valide.

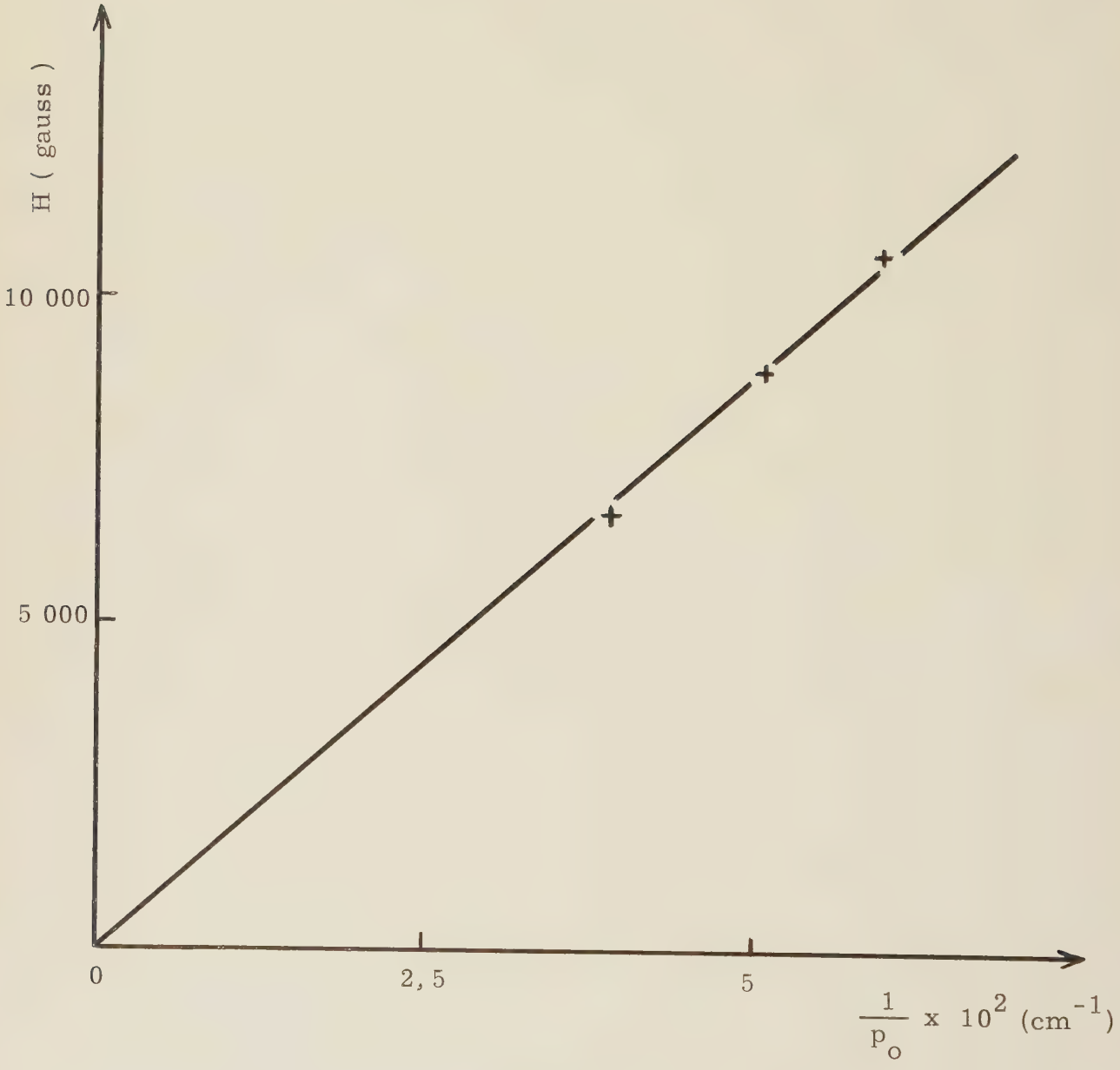


Fig. 25 - Evolution du champ critique en fonction du pas de l'hélice p_o.

La valeur obtenue pour $\frac{K_{22}}{\Delta\chi}$ ($\frac{K_{22}}{\Delta\chi} = 3,05$) est en bon accord avec les déterminations faites par d'autres auteurs*, elle nous permet de proposer comme valeur du coefficient d'élasticité relatif à la torsion :

$$K_{22} \simeq 3,7.10^{-7} \text{ uem CGS}$$

On peut retenir en conclusion les points suivants :

- L'analyse des résultats présentés ici montre que l'apport des mesures magnétiques permet d'évaluer pour la première fois la constante de torsion K_{22} d'un matériau mésomorphe.
- La bonne concordance entre l'exploitation des résultats expérimentaux et la théorie de De Gennes est la preuve qu'une étude complète des propriétés magnétiques des substances cholestériques est maintenant possible.

On peut en effet affirmer que lorsque $H < H_c$, la grandeur expérimentale correspond à la valeur $\frac{\chi_\perp + \chi_{//}}{2}$ si l'anisotropie moléculaire est positive.

---

*Colloque sur les cristaux liquides (Pont à Mousson 1971).

CONCLUSION

Nous avons mis au point une technique de mesure des susceptibilités magnétiques extrêmement sensible qui nous a permis de suivre les modifications de structure qui interviennent au sein des phases mésomorphes.

Ceci nous a permis tout d'abord de confirmer certains résultats déjà connus (résultats relatifs au paraazoxyanisol), mais l'identité des valeurs que nous avons obtenues pour les susceptibilités du solide isotrope et du liquide nous ont permis d'aller plus loin dans l'exploitation des résultats expérimentaux ; il nous a été en particulier possible d'évaluer dans certains cas le paramètre d'ordre de la phase nématique.

Nous avons déterminé pour la première fois dans notre étude, les propriétés magnétiques du M.B.B.A. et d'un produit nématique nouvellement synthétisé par la société Merck. Nous avons précisé les propriétés magnétiques de produits présentant une structure cholestérique.

L'étude de la transition structure cholestérique $\longrightarrow$ structure nématique décrite par la modification de la susceptibilité magnétique en fonction du champ magnétique appliqué, nous a permis d'apporter une vérification expérimentale quantitative des théories de De Gennes et de R.B. Meyer et de proposer une nouvelle méthode d'évaluation du champ critique.

L'ensemble des résultats présentés ici correspond à un premier chapitre de l'ensemble des travaux actuellement poursuivis au Centre de Recherche Paul Pascal et ayant pour objectif de conduire à une meilleure connaissance du comportement des substances mésomorphes soumises à un champ magnétique.

BIBLIOGRAPHIE

1 - LEHMANN - Flussige Kristalle (1889)

2 - FRIEDEL - Etats mésomorphes - Annales de Physiques IXème série, t. XVIII (nov.-déc. 1922)

3 - H. SACKMANN et DEMUS - Forschritte der Chemiche Forschung, p. 349, 12 (1969)

A.M. LEVELUT et M. LAMBERT - C.R.Acad. Sc. Paris, t. 272, (1971)

4 - FOEX - J. Phys. Rad., série VI, t. 10, n°12 (1929)

5 - P.G. DE GENNES - Mol. Cryst. and Liq. Cryst., vol. 7, 325-345 (1969)

6 - FREDERICS - V. Zolina Trans. Faraday Soc. 29, 919 (1933)

RAPPINI - Thèse 3ème cycle (1970) Orsay

7 - P.G. DE GENNES - Solid State Comm. vol. 6, n°3, (1968)

8 - A. PACAULT et H. GASPAROUX - Techniques de l'Ingénieur - Magnétométrie (1969)

9 - MULAY - Magnetic susceptibility - Interscience Publishers (1963)

10 - A. PACAULT - Revues Scientifiques 32, 37, 38, 469 (1944)

11 - H. GASPAROUX et J. PROST - Détermination directe de l'anisotropie magnétique des cristaux liquides nématiques (à paraître au Journal de Physique)

12 - MAIER et SAUPE - Z. Naturforschung, 16a , 816 (1961)

13 - S. CHANDRASEKHAR and N.V. MADHUSUDANA - Mol. Cryst. and Liq. Cryst. - vol. 10, p. 151-171 (1970)

14 - FOEX - Trans. Faraday Soc. 29, 958 (1933)

15 - H. SACKMANN, L.C. SYNDER, S. MEIBOOM - J. Amer. Chem. Soc. 89, 5981 (1967)

16 - R.B. MEYER - Appl. Phys. Letters, 12, 281 (1968)

17 - DURAND, L. LEGER, F. RONDELEZAND and M. VEYSSIE - Physical Review Letters, vol. 22, n°6, p. 227 (1969)

18 - R.B. MEYER - Appl. Phys. Letters, 14, 208 (1969)

19 - GRAY - Molecular structure and the properties of liquids crystals - p. 135, (1962) - Academic Press Inc. (London)

20 - F.C. FRANCK - Disc. Faraday Soc. 25, 1 (1958)

21 - P.G. DE GENNES - Proceedings of the 2nd Intern Liquid Crystal Conference Kent (1968)

Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 7, (1969)

22 - R. CANO - C.R. Acad. Sc. Paris, 251, 1139 (1960)

23 - GOOSSENS - Mol. Cryst. and Liq. Cryst., vol. 12, p. 237-244 (1971)

Vu et approuvé

Bordeaux, le

Le Président de l'Université

de Bordeaux I

Service reprographique

du CRPP

33 - TALENCE

1971